AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CORTE SOBRE AS FRAÇÕES ASFALTÊNICAS

Viviane de Souza Lima

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Profª. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Rio de Janeiro
2008

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CORTE SOBRE AS FRAÇÕES ASFALTÊNICAS

Viviane de Souza Lima

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada por:

_____

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.

_____

Jacques Fernandes Dias, D. Sc.

_____

Marcio Nele de Souza, D. Sc.

_____

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc.

_____

Sonia Maria Cabral de Menezes, D. Sc.

Rio de Janeiro

2008

Lima, Viviane de Souza.
Avaliação da Influência da Temperatura de Corte sobre as Frações Asfaltênicas / Viviane de Souza Lima. - Rio de janeiro, 2008.
xvi, 139 f.: il.
Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola e Química – EQ, 2008.
Orientador (a): Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.
1. Temperatura de Corte.
2. Asfaltenos.
3. RMN de ^{1}H e ^{13}C, IV, Análise Elementar.
I. Chrisman, Erika Christina Ashton Nunes.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.
III.Título.

A Deus, por sempre estar presente em minha vida, iluminando meu caminho!

A meus pais, Cyl e Maria Candida, a minha avó Clementina e a minha irmã Aline pelo amor, carinho, dedicação e incentivo. Sem vocês, nada disso seria possível!

Ao meu namorado, Eduardo, que com amor, carinho, compreensão, motivação, companheirismo e fé sempre me ajudou a seguir em frente!

A professora Erika Christina Ashton Nunes Chrisman pela orientação, dedicação, motivação, amizade, confiança e oportunidade da realização desta dissertação;

Ao professor Marcio Nele pelo apoio, amizade e confiança, e por gentilmente ter cedido as amostras de petróleo para a realização desta dissertação;

A Sonia Maria Cabral de Menezes (PETROBRAS-CENPES) por ter gentilmente possibilitado a realização das técnicas de RNN de ^{1}H e ^{13}C para a caracterização das amostras de asfaltenos;

A Maria Isabel Calicchio Lopes e seu grupo (PETROBRAS-CENPES) por ter gentilmente possibilitado a realização das técnicas de análise elementar e Infravermelho para a caracterização das amostras de asfaltenos;

Ao professor Donato A. G. Aranda e seu grupo (Laboratório Green Tec) por ter gentilmente possibilitado a realização da técnica de Fluorescência de Raios-X para a caracterização das amostras de asfaltenos;

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa cedida;

A todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados nesta dedicatória, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

O petróleo sofre uma série de processos nas refinarias a fim de elevar seu potencial energético, já que no seu estado bruto apresenta poucas aplicações. A maioria deles envolvendo aquecimento, como a destilação atmosférica ocorrida durante o refino. Os asfaltenos são uma mistura complexa de compostos pesados que causa graves problemas desde a produção até o refino do petróleo gerando grande impacto econômico. Buscando minimizar estes problemas, pesquisadores têm cada vez mais investindo no conhecimento da estrutura molecular e estabilidade dos asfaltenos, no entendimento de suas propriedades físico-químicas e no desenvolvimento de metodologias que impeçam sua precipitação indesejada. Nesta dissertação, procurou-se identificar as diferenças observadas nos parâmetros moleculares médios dos asfaltenos obtidos durante a simulação da destilação atmosférica no laboratório, em 5 temperaturas diferentes. Mudanças significativas foram observadas nas estruturas de cada uma das frações, obtidas de dois petróleos intitulados de A e B, principalmente nas temperaturas de corte mais elevadas. A extração e a quantificação do teor dos asfaltenos foi realizada utilizando-se a norma ASTM 6560-00 e a caracterização dos asfaltenos foi realizada através das técnicas analíticas de: análise elementar, infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C. Foram observadas modificações significativas em praticamente todos os parâmetros moleculares durante a destilação em diferentes temperaturas, usando como padrão o asfalteno do petróleo cru. Os resultados obtidos confirmam a ocorrência de oxidação com o aumento da temperatura de corte, provavelmente explicada pela aromatização dos anéis naftênicos e fechamento de cadeias laterais. Exemplos dos fatos ocorridos são apresentados através de propostas de estruturas representativas destas frações.

Abstract of Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M.Sc.)

Many treatments are made in petroleum in order to obtain interest products. Most of them involving heating products are separated in distillation towers during the refining. The asphaltene fraction is a complex mixture of heavy oil components, generating great problems for extraction to oil refining. To minimize the current problems of this precipitation of this fraction, the researchers are looking for understand the process of stability break. This process probably involves the characterization of this mixture to explain the stability and others properties. In this work we try to identify the differences that happened with the medium molecular parameters of asphaltene during the simulation of atmospheric distillation in lab scale. Significant changes are observed in the structures of each fraction, principally in heaviest one. Because this, we simulated the distillation process in lab scale, using two raw oil called A and B, in five temperature differents. Five crude petroleum residues were obtained for each oil and their asphaltenes were separated by ASTM 6560-00 method. Some analyses were done to allow the characterization of each asphaltene like: elemental analysis, IR, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. Significant modifications were observed in practically all molecular parameters at distillation in different temperatures, confirming that the oxidation processes occurred with the temperature increase. Like a model to compare these modifications we used the molecular parameters of the asphaltene obtained from raw oil. With the increase of the temperature, we saw that probably: the naphthenic rings had lost hydrogens and formed aromatic rings, and that the lateral chains had formed new naphthenic rings. Particular examples of asphaltenes of each oil will be presented.

SUMÁRIO

PÁGINA

Capítulo 1 – Introdução.....1

Capítulo 2 – Objetivos.....3

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....4

3.1) Petróleo.....4

3.1.1) Histórico do petróleo no mundo e no Brasil.....4

3.1.2) A origem do petróleo.....6

3.1.3) Ocorrência dos hidrocarbonetos.....8

3.1.4) Constituintes do petróleo.....10

3.1.5) Classificação do petróleo.....12

3.1.5.1) Classe parafínica.....13

3.1.5.2) Classe parafínico-naftênica.....13

3.1.5.3) Classe naftênica.....13

3.1.5.4) Classe aromática.....13

3.1.5.5) Classe aromático-naftênica.....14

3.1.5.6) Classe aromático-asfáltica.....14

3.1.6) Refino do petróleo.....14

3.1.6.1) Destilação Atmosférica.....17

3.2) Asfaltenos.....21

3.2.1) Definição.....21

3.2.2) Precipitação dos asfaltenos.....25

3.2.3) Extração de asfaltenos.....26

3.3) Resinas.....31

3.4) Caracterização.....32

3.4.1) Análise elementar.....36

3.4.2) Infravermelho.....37

3.4.3) RMN.....39

3.4.4) Determinação do peso molecular de asfaltenos.....43

Capítulo 4 – Metodologia 44

Capítulo 5 – Parte Experimental 46
5.1) Corte 46
5.1.1) Procedimento do Corte 48
5.2) Extração de asfaltenos 49
5.2.1) Procedimento de Extração de Asfaltenos 51
5.3) Análise Elementar 55
5.4) Infravermelho 55
5.5) Fluorescência de Raios-X 55
5.5) RMN de ^{1}H e de ^{13}C 56

Capítulo 6 – Resultados e Discussões 57
6.1) Características dos petróleos utilizados 57
6.2) Corte 58
6.3) Teor de Asfaltenos 60
6.4) Caracterização de Asfaltenos 64
6.4.1) Análise Elementar 64
6.4.2) Infra-vermelho 70
6.4.3) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C 74
6.4.3.1) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 75
6.4.3.2) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C 82
6.4.4) Proposição de Estruturas Mínimas Médias 88
6.4.4.1) Exemplos de Estruturas Mínimas Médias de Asfaltenos para o Petróleo A e seus RTC´s 89
6.4.4.2) Exemplos de Estruturas Mínimas Médias de Asfaltenos para o Petróleo B e seus RTC´s 92

Capítulo 7 – Conclusões 96

Referências Bibliográficas 98

Anexos 106

LISTA DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 3.1 - Sistema rocha geradora, reservatório e selante 8
Figura 3.2 - Distribuição de petróleo e gás no mundo.....8
Figura 3.3 - Distribuição de petróleo e gás no Brasil.....9
Figura 3.4 - Mapa da Bacia de Campos.....9
Figura 3.5 - Processo de Destilação Atmosférica.....19
Figura 3.6 - Estruturas hipotéticas de asfaltenos 24
Figura 3.7- Exemplos de estruturas de asfaltenos 25
Figura 3.8 - Estruturas hipotéticas de resinas 32
Figura 3.9 - Reações ocorridas na análise elementar 36
Figura 3.10 - Enchimento do reator para análise de CHNS 37
Figura 3.11 - Espectro de IV de uma fração asfaltênica.....39
Figura 3.12 – Espectros típicos de asfaltenos por RMN de ^{1}H e ^{13}C 42
Figura 3.13 - Espectro de RMN ^{13}C de asfaltenos dos EUA 42
Figura 4.1 – Esquema simplificado com as etapas utilizadas nesta dissertação ..45
Figura 5.1- Esquema do processo de corte 46
Figura 5.2- Equações utilizadas no processo de corte.....47
Figura 5.3 – Esquema do Método ASTM 6560-00 de extração e quantificação do Teor de Asfaltenos 50
Figura 5.4 – Etapa de refluxo com n-heptano 52
Figura 5.5 – Etapa de Filtração à vácuo.....52
Figura 5.6 – Etapa de Lavagem com tolueno.....53
Figura 5.7 – Etapa de rotaevaporação do tolueno 54
Figura 5.8– Ilustração de Asfaltenos obtidos 54
Figura 6.1 – Gráfico para os resultados dos cortes dos asfaltenos dos petróleos A e B 59
Figura 6.2 – Valores dos teores médio e médio corrigido dos asfaltenos dos petróleo A.....62
Figura 6.3 – Valores dos teores médio e médio corrigido dos asfaltenos do petróleo B.....63

Figura 6.4 – Valores dos Teores de H, N e relação C/H dos asfaltenos do petróleo A 65
Figura 6.5 – Valores dos Teores de C e (S+O) dos asfaltenos do petróleo A 65
Figura 6.6 – Valores dos Teores de C dos asfaltenos do petróleo B. 69
Figura 6.7 – Valores dos Teores de H, N, S, O e Relação C/H dos asfaltenos do petróleo B 70
Figura 6.8 – Comparação entre os espectros de IV dos asfaltenos do petróleo A. 71
Figura 6.9 – Comparação entre os espectros de IV dos asfaltenos do petróleo B. 72
Figura 6.10 – Espectro de IV do asfalteno obtido do petróleo A 73
Figura 6.11 – Espectro de IV do asfalteno obtido do petróleo B 74
Figura 6.12 – Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN ^{1}H representados em uma molécula hipotética de asfalteno 73
Figura 6.13– Teores de Hidrogênios Beta e Saturados obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo A 78
Figura 6.14 – Teores de Hidrogênios Aromático, Alfa e Gama obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo A 78
Figura 6.15 – Teores de Hidrogênios Beta e Saturados obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo B 80
Figura 6.16 – Teores de Hidrogênios Aromático, Alfa e Gama obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo B 81
Figura 6.17 - Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN ^{13}C representados em uma molécula hipotética de asfalteno 82
Figura 6.18 - Teores de Car e Csat por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo A 84
Figura 6.19 - Teores de Carbonos Aromáticos específicos obtidos por RMN 13C para os asfaltenos do petróleo A. 85
Figura 6.20 - Teores de Car e Csat por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo B 87
Figura 6.21 - Teores de Carbonos Aromáticos específicos obtidos por RMN 13C para os asfaltenos do petróleo B 88

Figura 6.22 – Estrutura do asfalteno ALOC (óleo cru) 90
Figura 6.23 – Estrutura do asfalteno ALRC1 (270ºC) 90
Figura 6.24 – Hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano 91
Figura 6.25 – Estrutura do asfalteno ALRC5 (420ºC) 92
Figura 6.26 – Estrutura do asfalteno ABOC (óleo cru).....93
Figura 6.27 – Estrutura do asfalteno ABRC2 (300ºC).....94
Figura 6.28 – Estrutura do asfalteno ABRC4 (390ºC).....94
Figura 6.29 – Estrutura do asfalteno ABRC5 (420ºC).....95

LISTA DE TABELAS

PÁGINA

Tabela 3.1 – Frações típicas do petróleo 11
Tabela 3.2 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso) 11
Tabela 3.3 – Composição química de um petróleo típico.....12
Tabela 3.4 – Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo.....18
Tabela 3.5 – Técnicas utilizadas na caracterização coloidal.....34
Tabela 3.6 – Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^{1}H e ^{13}C.41
Tabela 5.1- Temperaturas de corte 47
Tabela 5.2- Relação Peso da amostra x Volume de n-heptano 51
Tabela 5.3 - Condições de análise para o RMN de ^{1}H.....56
Tabela 5.4 - Condições de análise para o RMN de ^{13}C.....56
Tabela 6.1 – Composição química dos petróleos A e B.....57
Tabela 6.2 – Viscosidade dos petróleos A e B em função da temperatura 57
Tabela 6.3 – Teor de água dos petróleos A e B por Karl Fischer.....58
Tabela 6.4 – Valores dos Resultados de (%mm) dos Resíduos de Corte obtidos a partir dos petróleos A e B 59
Tabela 6.5 – Códigos de identificação dos diferentes asfaltenos obtidos nos procedimentos de corte dos petróleos A e B.....60
Tabela 6.6 – Teores Médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo A.....61
Tabela 6.7 – Teores Médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo B.....62
Tabela 6.8 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo A e de seus resíduos de temperatura de corte 64
Tabela 6.9 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo B e de seus resíduos de temperatura de corte 66
Tabela 6.10 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo B e de seus resíduos de temperatura de corte conduzida na USP 67
Tabela 6.11 – Análise elementar dos asfaltenos do petróleo B e seus resíduos de temperatura de corte com a quantificação dos metais e halogênios pela

fluorescência de raios-X. 68
Tabela 6.12 – Análise elementar dos asfaltenos do petróleo B e seus resíduos de temperatura de corte com a correção dos teores de C e H.....69
Tabela 6.13 – Dados de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo A 75
Tabela 6.14 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo A 75
Tabela 6.15 – Dados de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo B 79
Tabela 6.16 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo B 79
Tabela 6.17 - Parâmetros Moleculares Obtidos por RMN de ^{13}C para os asfaltenos do petróleo A.....83
Tabela 6.18 - Variação dos parâmetros moleculares de RMN 13C dos asfaltenos obtidos do petróleo A. 83
Tabela 6.19 - Parâmetros Moleculares Obtidos por RMN de ^{13}C para os asfaltenos do petróleo B.....85
Tabela 6.20 - Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{13}C dos asfaltenos obtidos do petróleo B 83

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 6.1 – Cálculo da % de (S +O) para os asfaltenos dos petróleos A e B ..64
Equação 6.2 – Cálculo da % de O para os asfaltenos do petróleo B 66

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials Standards

Car – Carbonos aromáticos Totais

Car-H – Carbonos aromáticos ligados a hidrogênio

Car-J – Carbonos aromáticos em junção de anéis

Car-R/Het – Carbonos aromáticos ligados a alquila ou a heteroátomos

Car-R-Het + Car-H – Carbonos aromáticos substituídos

Csat – Carbonos saturados totais

FPSO – Floating Production Storage Offloading

GLP – Gás liquefeito de petróleo

GPC – Cromatografia de permeação em gel

Har – Hidrogênios aromáticos

Hα - Hidrogênios alfa

Hβ - Hidrogênios beta

Hγ - Hidrogênios gama

Hsat – Hidrogênios saturados

HPLC – Cromatografia líquida de alta resolução

IP – Institute of Petroleum of London

IV – Infravermelho

Py-CG/EM – Pirólise – cromatografia gasosa / espectrometria de massas

QAV - querosene de aviação

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RAT – Resíduo atmosférico

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho

TGA – Análise Termogravimétrica

VPO – Osmometria de pressão de vapor

Capítulo 1

Introdução

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos (Abadie, 2003).

O refino é um conjunto de processos no qual o petróleo é submetido, a fim de se obter diversos derivados, indispensáveis à vida do homem moderno, entre os quais os mais conhecidos são: o gás liquefeito (GLP) ou gás de cozinha, gasolina, naftas, óleo diesel, querosenes de aviação e de iluminação, óleos combustíveis, asfaltos, lubrificantes, solventes, parafinas e coque de petróleo.

Nas atividades da indústria de petróleo, a deposição de compostos orgânicos é freqüente. Entre os depósitos que acarretam problemas operacionais, podem-se identificar dois grupos predominantes: as parafinas e os asfaltenos, sendo, portanto, necessária a determinação das condições nas quais estas deposições ocorrem e a forma com a qual podem ser evitadas, a fim de gerar o menor prejuízo possível ao processo (Silva, 2003).

Podem ocorrer depósitos na rocha reservatório e na rocha geradora de petróleo. Isto compromete a produção do poço por causar o bloqueio dos poros da rocha e alterar uma propriedade bastante importante da rocha reservatório, sua molhabilidade, que é a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluidos não-miscíveis, e que pode ser alterada pela adsorção de compostos polares e/ou deposição de material orgânico e, assim, prejudicar a migração do óleo. Este é um problema extremamente sério, uma vez que pode acarretar a perda do poço (Faria, 2003; Menechini, 2006).

O fenômeno de deposição pode ocorrer também nas linhas de produção. Sabe-se que a utilização de qualquer método, químico (injeção de

solventes, por exemplo) ou mecânico (utilização de raspadores), para remoção deste tipo de depósito, é uma operação cara e que exige muita segurança, pois qualquer acidente pode acarretar a perda da linha (Carnahan, 1989).

A deposição de asfaltenos também pode acontecer em separadores durante a etapa final de despressurização do óleo (Almehaideb e Zekri, 2001), bem como em quase todas as etapas da produção, do processamento e do transporte de petróleo e é um problema extremamente sério que afeta significativamente os custos da indústria do petróleo (Werner, 1998).

No refino, esses constituintes podem levar à desativação de catalisadores e à formação de borras durante os processamentos termocatalíticos e térmicos de resíduos pesados de petróleo (Speight, 2001).

Devido ao impacto econômico deste problema, a literatura existente sobre asfaltenos é vasta, complexa e não conclusiva (Yen e Chinligarian, 2000).

O maior desafio relacionado com esse tipo de depósito é saber o que é quimicamente um asfalteno. Por esse motivo, os asfaltenos vêm sendo estudados, principalmente no que se refere à identificação das estruturas químicas presentes nessa mistura complexa (Leontaritis, 1989). O conhecimento molecular das frações mais pesadas do petróleo não é conclusivo, devido à complexidade das moléculas envolvidas e das famílias de moléculas que fazem parte dessas frações. Assim, é de todo recomendável se desenvolver trabalhos que auxiliem na identificação de propriedades e na caracterização das moléculas presentes nesta fração complexa, bem como estudar a estabilidade das mesmas ao longo dos processos físicos e químicos pelos quais o petróleo passa a fim de gerar os produtos de interesse comercial que sem dúvida, sustentam a economia mundial.

Capítulo 2

Objetivos

Esta dissertação tem por objetivo principal verificar se durante o processo de refino do petróleo, a exposição a temperaturas diferenciadas, promove alterações significativas na composição da fração asfaltênica.

Para alcançar este objetivo foram delineados os seguintes passos específicos:

- Obtenção de resíduos atmosféricos em diferentes temperaturas de corte em dois petróleos brasileiros;
- Extração e quantificação do teor dos asfaltenos, utilizando como base a norma ASTM 6560-00, dos óleos crus e dos resíduos atmosféricos obtidos em cada temperatura de corte;
- Caracterização dos asfaltenos obtidos por meio de técnicas analíticas como Análise Elementar, Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C.
- Proposição de algumas estruturas que possam ser representativas dessas frações asfaltênicas com explicação do mecanismo de suas formações.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1) Petróleo

3.1.1) Histórico do Petróleo no Mundo e no Brasil

O registro da participação do petróleo na vida do homem remota há tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e, o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usavam na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançavam mão, para fins bélicos. No Novo Mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica. Os incas, os maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com o petróleo e dele se aproveitavam para diversos fins (Thomas, 2001).

O início e a sustentação do processo de busca, com crescente afirmação do produto na sociedade moderna datam de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos. Descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que eram largamente utilizados para iluminação. Estes fatos marcaram o início da era do petróleo.

A década de 60 foi registrada com a abundância do petróleo disponível no mundo e revelou o grande sucesso na exploração de petróleo no Oriente Médio e na União Soviética.

Os anos 70 foram marcados por brutais elevações nos preços do petróleo, acarretando assim em grandes descobertas econômicas no Mar do Norte, no México, em territórios do Terceiro Mundo e nos países comunistas; bem como, pelos significativos avanços na geoquímica orgânica, com

conseqüente aumento no entendimento das áreas de geração e migração de petróleo.

Nos anos 80 e 90, os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e de produção, criando um novo ciclo econômico para a indústria petrolífera. Foram desenvolvidas e aperfeiçoadas técnicas de perfuração, com uma grande variedade de estruturas marítimas, incluindo navios, para portar os equipamentos de perfuração. Atualmente, algumas destas unidades de perfuração operam em lâminas d'água maiores que 2.000 metros.

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia e, com o advento da petroquímica, seus derivados foram extensamente utilizados em diversos processos químicos industriais (Satya *et al* 2007). Uma série de novos compostos foi produzida, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna.

A história do petróleo no Brasil começou em 1858, quando o *Marquês de Olinda* assinou o decreto nº 2.266 concedendo a *José Barros Pimentel* o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na província da Bahia. Sendo que foi somente em 1897, que o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado, no município de Bofete, no estado de São Paulo, por *Eugênio Ferreira Camargo*, com profundidade final de 488 metros e, segundo relatos da época, produziu apenas 0,5m^3 de óleo.

Mas quem realmente veio a ser conhecido como o descobridor de petróleo no Brasil, foi *Monteiro Lobato*, que em 21 de janeiro de 1939, já sob a jurisdição do recém-criado Departamento Nacional de Produção, iniciou-se a perfuração do poço DNPM-163, na Bahia.

E em 1953, foi dada a partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro pelo governo de Vargas, que instituiu o monopólio estatal do petróleo, com a criação da Petrobrás.

Desde a sua criação, a Petrobrás já descobriu petróleos em vários estados e, a cada década, novos campos de petróleo são descobertos. Por exemplo, nos anos 70, quando os campos de petróleo do Recôncavo Baiano entravam na maturidade, foi descoberta a província petrolífera da Bacia de Campos, RJ, através do campo de Garoupa, e a plataforma continental do Rio Grande do Norte, através do campo de Ubarana.

Já na década de 80, ocorreu a constatação de petróleo em Mossoró, no Rio Grande do Norte, apontando para o que viria a se constituir, em pouco tempo, a segunda maior área produtora de petróleo do país com as grandes descobertas dos campos gigantes de Marlim e Albacora em águas profundas da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro, e as descobertas do Rio Urucu, no Amazonas.

Na década de 90, várias outras grandes descobertas foram contabilizadas, como os campos gigantes de Roncador e Barracuda, também na Bacia de Campos.

A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m^3/dia na época da criação da Petrobrás para mais de 182.000 m^3/dia no final dos anos 90 graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental.

No ano de 2006, o Brasil conseguiu a auto-suficiência sustentável na produção de petróleo. Com o início das operações da FPSO (Floating Production Storage Offloading) P-50 no campo gigante de Albacora Leste, no norte da Bacia de Campos (RJ), a Petrobrás alcançará a marca de dois milhões de barris por dia, o suficiente para cobrir o consumo do mercado interno de 1,8 milhões de barris diários (www.autosuficiencia.com.br).

Essa demanda por petróleo e seus produtos vêm aumentando nos últimos 25 anos e, segundo *Satya et al (2007)*, esta tendência continuará por pelo menos algumas décadas.

3.1.2) A origem do petróleo

Existem diversas teorias para explicar a origem do petróleo. A mais aceita atualmente é a de origem orgânica, ou seja, tanto o petróleo como o gás

natural são combustíveis fósseis, a exemplo do carvão. Sua origem se deu a partir de matéria orgânica, principalmente algas, soterrada juntamente com sedimentos lacustres ou marinhos (Teixeira *et al*, 2003).

As mais antigas formações de petróleo do mundo têm aproximadamente 500 milhões de anos e resultam de lento processo da natureza, que produziu depósitos de sedimentos em grandes depressões no fundo dos mares e dos lagos, acumulando durante milhares de anos camadas sucessivas de rochas sedimentares contendo microorganismos, animais e vegetais.

Essas camadas de matéria orgânica, à medida que se acumulavam, iam progressivamente afundando e sendo recobertas por outros tipos de sedimentos. Sem o contato com o ar, ficaram protegidas contra o processo de oxidação, que teria provocado sua deposição.

A ação do calor e do peso dessas camadas sobre os depósitos sedimentares mais profundos foi transformando essa matéria orgânica, através de reações termoquímicas, em querogênio, estágio inicial do petróleo que, posteriormente pela ação de temperaturas e pressões mais elevadas, se quebraram, transformando-se em depósitos de óleo e gás.

O petróleo formado nesse processo por ser menos denso que a água, migrou para a superfície e, ao encontrar rochas porosas cheias de água, expulsou a água e ocupou os espaços vazios, ficando retido em rochas chamadas de **rochas-geradoras** de óleo e gás. Estas foram formadas por sedimentos finos, ricos em matéria orgânica, soterrados a uma profundidade mínima de 500 metros onde a rocha se comprimiu, diminuindo sua porosidade e, com alta temperatura, induziu os hidrocarbonetos a migrarem para cima, para um ambiente de menor pressão e maior porosidade. Este movimento foi chamado de **migração primária** (Teixeira *et al*, 2003).

À medida que o hidrocarboneto atingiu materiais de maior permeabilidade, ele se moveu mais livremente ocorrendo a **migração secundária**. Em seu caminho para a superfície, o hidrocarboneto, ao encontrar uma barreira relativamente impermeável (**rochas-selantes ou capeadoras**), se acumulou, formando a chamada **rocha-reservatório** (Figura 3.1).

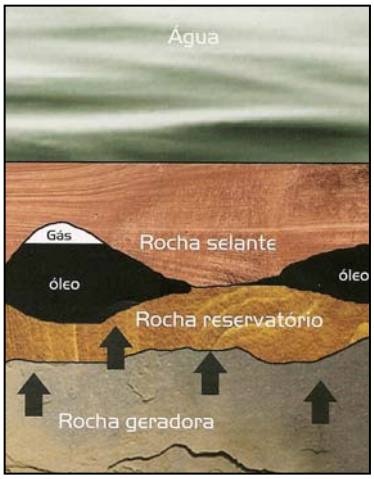


Figura 3.1 - Sistema rocha geradora, reservatório e selante.

Essas rochas-reservatório, além do petróleo, podem conter componentes gasosos, água e também microorganismos. A existência de microorganismos é que causa a biodegradação do óleo, processo que transforma o óleo em um material cada vez mais pesado, e que auxilia na caracterização da “idade do petróleo” (Philp e Bishop, 1996).

3.1.3) Ocorrência dos hidrocarbonetos

Atualmente, a distribuição conhecida de hidrocarbonetos no mundo é extremamente irregular, ocorrendo uma grande concentração de óleo no Oriente Médio e de gás na Europa Oriental. A Figura 3.2 mostra a distribuição das reservas conhecidas de petróleo e gás no mundo (Teixeira *et al*, 2003).

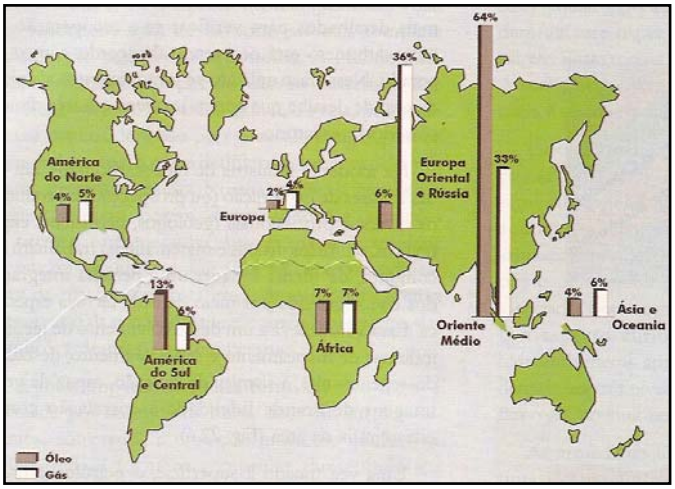


Figura 3.2 - Distribuição de petróleo e gás no mundo.

No Brasil, atualmente as Bacias de Campos e Potiguar respondem por quase toda a produção de hidrocarbonetos do Brasil como pode ser visto na Figura 3.3. (Teixeira *et al*, 2003).

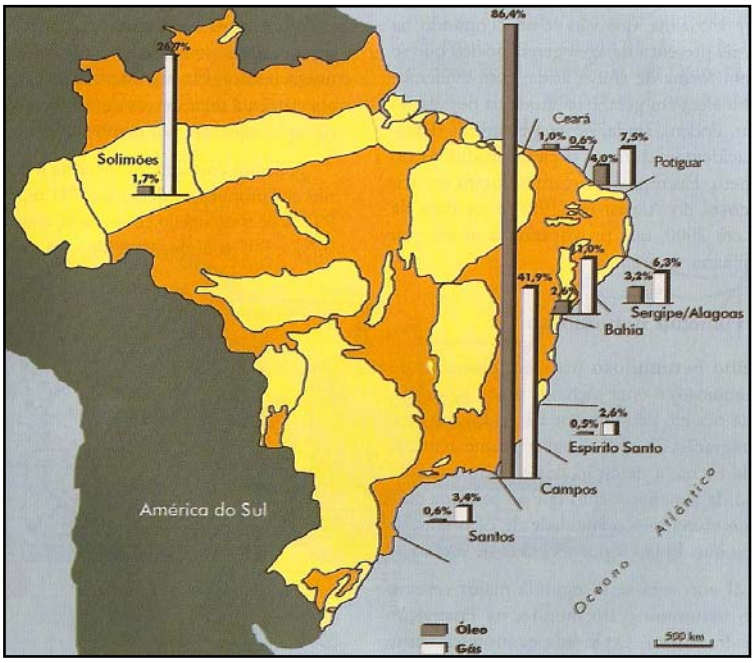


Figura 3.3 - Distribuição de petróleo e gás no Brasil.

A Bacia de Campos, apresentada na Figura 3.4, possui as maiores reservas de petróleo conhecidas no Brasil, destacando-se os campos de Albacora, Marlim e Barracuda, todos estes em águas profundas com lâmina d'água superior a 800 metros, o que exigiu o desenvolvimento de tecnologia especial para torná-los produtores.

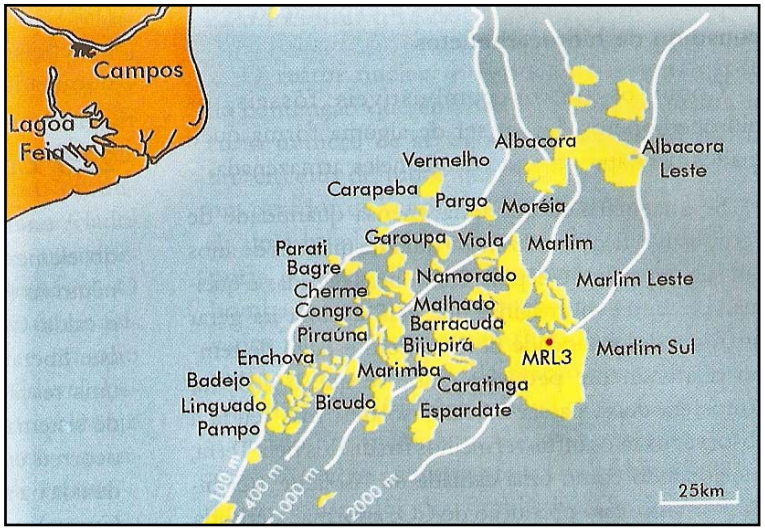


Figura 3.4 - Mapa da Bacia de Campos.

3.1.4) Constituintes do petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água (Thomas, 2001).

O petróleo pode ser definido quanto à sua composição química, como uma mistura complexa de ocorrência natural, constituída predominantemente de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90% de sua composição) e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos.

Dentro desta mistura complexa, existe uma fração de componentes com elevado peso molecular chamada de asfalteno que causa graves problemas de precipitação, desde a sua obtenção até o refino (Carvalho, 2003).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados em quatro classes principais: saturados (alcanos e cicloparafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), resinas (frações constituídas de moléculas polares contendo heteroátomos como N, O ou S) e asfaltenos (são moléculas similares às resinas, porém possuindo maior massa molecular e núcleo poliaromático). Essa classificação é conhecida por SARA (Tissot e Welt, 1978; Speight, 2001; Wang *et al*, 2002).

O petróleo varia muito quanto a sua cor (indo do negro ao castanho-claro), ao seu odor e as suas propriedades de escoamento, o que reflete a diversidade de sua origem. O petróleo pode ser denominado por leve ou pesado, em relação à quantidade de constituintes com baixo ponto de ebulição e densidade relativa (Speight, 2001).

As principais características de óleos pesados (viscosidade alta e teor significativo de heteroátomos) estão relacionadas diretamente com a maior presença de compostos como resinas e asfaltenos (Merdrignac e Espinat, 2007*).*

As resinas e os asfaltenos são frações complexas de moléculas com peso molecular elevado, com alta relação carbono/hidrogênio, podendo conter enxofre, oxigênio e nitrogênio, e que se diferenciam por suas solubilidades em solventes específicos, sendo consideradas classes de solubilidade.

O petróleo contém centenas de compostos químicos e separá-los em componentes puros é praticamente impossível. O petróleo é normalmente

separado em frações típicas, de acordo com a faixa de ebulição dos compostos, como as apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Frações típicas do petróleo (Thomas, 2001).

Fração	Composição aproximada	Usos
Gás residual	C_1 - C_2	gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo - GLP	C_3 - C_4	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	C_5 - C_{10}	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	C_{11} - C_{12}	iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	C_{13} - C_{17}	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	C_{18} - C_{25}	combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	C_{26} - C_{38}	óleos lubrificantes,
Resíduo	C_{38+}	asfalto, piche, impermeabilizantes.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo apesar de poderem possuir características diferentes produzem uma análise elementar típica semelhante à apresentada na Tabela 3.2 (Thomas, 2001).

Tabela 3.2 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)
(Thomas, 2001 e Speight, 2001).

Hidrogênio	11 - 14%
Carbono	83 - 87%
Enxofre	0,06 - 8%
Nitrogênio	0,11 - 1,7%
Oxigênio	0,1 - 2%
Metais	até 0,3%

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio, existente no petróleo cru, mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio que, de acordo com sua estrutura, podem ser classificados em saturados, insaturados e aromáticos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos). Parafinas normais e ramificadas são encontradas desde moléculas com dois átomos de carbono até moléculas com 45 átomos de carbono, e usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, podendo variar entre limites bastante amplos de 3 a 35%. Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os compostos benzênicos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados. E segundo *Thomas* (2001), a composição química de um petróleo típico pode ser exemplificada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química de um petróleo típico (Thomas, 2001).

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos é característica de cada tipo de petróleo.

Os metais podem ser encontrados em teores que variam de 1 a 1200 ppm, sendo os principais: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência.

3.1.5) Classificação do petróleo

A classificação do petróleo, de acordo com seus constituintes, interessa desde os geoquímicos até os refinadores. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo à rocha-mãe e medir o seu grau de degradação e os refinadores procuram saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e suas propriedades físicas.

Tais informações são importantes, pois: os óleos parafínicos são excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas; os óleos naftênicos produzem frações significativas de

gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes; enquanto que os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolina, solventes e asfalto (Thomas, 2001).

Segundo *Thomas* (2001), o petróleo é geralmente classificado em:

3.1.5.1) Classe parafínica (75% ou mais de parafinas)

Nesta classe estão os óleos leves, fluidos ou de alto ponto de fluidez, com densidade inferior a 0,85, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto no caso de elevado teor de n-parafinas com alto peso molecular (alto ponto de fluidez). Os aromáticos presentes são de anéis simples ou duplos e o teor de enxofre é baixo. O petróleo produzido na Bahia é classificado como parafínico.

3.1.5.2) Classe parafínico-naftênica (50 - 70% parafinas, > 20% de naftênicos)

Os óleos desta classe são os que apresentam um teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (menos que 1%), teor de naftênicos entre 25 e 40%. A densidade e viscosidade apresentam valores maiores do que os parafínicos, mas ainda são moderados. A maioria dos petróleos produzidos na Bacia de Campos, RJ é deste tipo.

3.1.5.3) Classe naftênica (> 70% de naftênicos)

Nesta classe enquadra-se um número muito pequeno de óleos. Apresentam baixo teor de enxofre e se originam de alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos. Alguns óleos da América do Sul, da Rússia e do Mar do Norte pertencem a esta classe.

3.1.5.4) Classe aromática (> 50% de hidrocarbonetos aromáticos)

Compreende óleos freqüentemente pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. O teor de monoaromáticos

é baixo e em contrapartida o teor de tiofenos e de dibenzotiofenos é elevado. A densidade usualmente é maior que 0,85.

3.1.5.5) Classe aromático-naftênica (> 35% de naftênicos)

Óleos deste grupo sofreram processo inicial de biodegradação, no qual foram removidas as parafinas. Eles são derivados dos óleos parafínicos e parafínico-naftênicos, podendo conter mais de 25% de resinas e asfaltenos, e teor de enxofre entre 0,4 e 1%. Alguns dos óleos da África Ocidental são deste tipo.

3.1.5.6) Classe aromático-asfáltica (> 35% de asfaltenos e resinas)

Classe de óleos normalmente oriundos de um processo de biodegradação avançada, podendo, no entanto, serem provenientes de poucos óleos verdadeiramente aromáticos não degradados da Venezuela e África Ocidental. Compreende principalmente óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários tendo, desta forma, o teor de resinas e asfaltenos elevados e o teor de enxofre variando de 1 a 9% em casos extremos, como por exemplo, os óleos do Canadá, Venezuela e sul da França.

3.1.6) Refino do petróleo

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para obtenção de derivados de interesse comercial. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e dar-lhes acabamento, de modo a se obter produtos vendáveis (Mariano, 2005).

O processamento do petróleo, chamado refino, começa pela destilação, uma operação unitária, consistindo na vaporização e posterior condensação fracionada de seus constituintes pela ação de temperatura e pressão, devido à diferença de seus pontos de ebulição. Desta forma, com a variação das condições de aquecimento de um petróleo, é possível a vaporização de compostos leves, médios e pesados que podem ser separados ao se

condensarem. Paralelamente, ocorre a formação de um resíduo pesado constituído principalmente de hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares, que nas condições de temperatura e pressão, na qual a destilação é realizada, não se vaporizam (Mariano, 2005).

As refinarias de petróleo são um complexo sistema de operações múltiplas que dependem das propriedades do petróleo que será refinado bem como dos produtos desejados. Por essas razões, as refinarias podem ser muito diferentes. Dependendo do tipo de petróleo que está sendo processado e do perfil da refinaria, isto é, unidades de tratamento existentes, serão obtidas maiores ou menores parcelas de cada tipo de fração.

Petróleos mais leves produzem maior volume de gasolina, GLP e naftas e, por isso, apresentam um maior valor comercial, enquanto que petróleos pesados rendem volumes maiores de óleos combustíveis e asfaltos. Os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene, também são importantes principalmente para o nosso país onde a malha rodoviária é intensa e a demanda por óleo diesel é grande.

Nas refinarias, são encontradas algumas operações unitárias que envolvem 3 tipos de processos: processos de separação do petróleo em suas frações básicas; processos de conversão, que transformam determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico, e os processos de tratamento que melhoram a qualidade da fração, diminuindo as impurezas presentes.

Os processos de separação são sempre de natureza física, tendo como objetivo separar o petróleo em suas frações básicas. Os agentes responsáveis por estas operações são físicos, por ação de energia (modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo e suas frações básicas.

Segundo *Abadie* (2003) uma importante característica nos processos de separação é que, a menos que haja eventuais perdas ou contaminações, os produtos que saem destes processos, se misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.

As principais operações dessa natureza são (Mariano, 2005):

- Dessanilização;
- Destilação Atmosférica;
- Destilação à vácuo;
- Desasfaltação a Propano;
- Desaromatização a Furfural;
- Desparafinação;
- Desoleificação.

Os processos de conversão, ao contrário dos processos de separação, possuem natureza química e utilizam reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. As reações específicas de cada processo são obtidas através da ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes que foram obtidos nos processos de separação, sendo bastante freqüente também a presença de um agente catalisador que promova a reação desejada.

Os principais processos de conversão são (Mariano, 2005):

- Craqueamento térmico;
- Visco-Redução;
- Coqueamento;
- Craqueamento Catalítico;
- Hidrocraqueamento Catalítico;
- Hidrotratamento/Hidroprocessamento;
- Alquilação;
- Isomerização;
- Polimerização.

Os processos de tratamento são de natureza química e utilizados para eliminar ou modificar propriedades indesejáveis associadas à presença de diversas contaminações que o óleo bruto pode apresentar.

Os principais processos de tratamento são (Mariano, 2005):

- Tratamento Bender;
- Lavagem Cáustica;
- Tratamento Merox;
- Tratamento com DEA.

Nesta dissertação, o foco principal será um dos processos de separação, mais especificamente a destilação atmosférica, que conduzida em escala de laboratório e em diferentes temperaturas de corte, resultará em uma série de resíduos em função da temperatura de corte que, posteriormente, serão tratados para obtenção dos asfaltenos e caracterização destes.

3.1.6.1) Destilação Atmosférica

A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença dos pontos de ebulição das substâncias presentes em uma mistura. No caso do petróleo, a coluna de destilação atmosférica da unidade de refino faz a sua separação em diversas frações tais como: gás combustível, GLP, naftas, querosenes, gasóleo, óleos combustíveis, asfalto e lubrificantes. A unidade de destilação do petróleo está sempre presente em uma refinaria independentemente de qual seja o esquema de refino existente. É a partir da unidade de destilação que os demais processos são alimentados. Para elevar o valor energético do petróleo, é necessário realizar cortes de faixas de ebulição características denominadas de frações.

A Tabela 3.4 apresenta algumas destas frações com a faixa de destilação característica e seus principais usos, fonte utilizada para a escolha das temperaturas de corte a serem utilizadas nesta dissertação.

Tabela 3.4 – Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (Abadie, 2003).

FRAÇÃO	FAIXA DE DESTILAÇÃO (ºC)	PRINCIPAIS APLICAÇÕES COMERCIAIS
Gás combustível	abaixo de - 44	Gás combustível; matéria para petroquímica
Gás liquefeito do petróleo	- 44 a 0	Combustível doméstico e industrial; petroquímica
Nafta leve atmosférica	32 a 90	Gasolina; petroquímica; solventes
Nafta pesada atmosférica	90 a 190	Gasolina; obtenção de aromáticos
Querosene	190 a 270	QAV; óleo diesel; detergentes
Gasóleo leve atmosférico	270 a 320	Óleo diesel; óleo de aquecimento
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390	Óleo diesel; gasóleo petroquímico
Gasóleo leve de vácuo	390 a 420	Lubrificantes; óleo diesel
Gasóleo pesado de vácuo	420 a 550	Carga de FCC; Lubrificantes
Resíduo de vácuo	acima de 550	Óleo combustível; lubrificantes; asfalto

O processo de destilação atmosférica consiste inicialmente no aquecimento do petróleo cru dessalinizado (com remoção de sais, suspensões de partículas sólidas e água) em fornos tubulares, permitindo assim uma economia operacional bastante elevada, minimizando o excesso de combustível que seria necessário para o aquecimento total da carga. Este aquecimento não pode ultrapassar uma temperatura limite estipulada, a partir da qual se tem início de decomposição térmica. A temperatura máxima que se pode aquecer o petróleo é em torno de 400ºC. A saída de carga dos fornos tubulares é acoplada alimentando uma torre de destilação à pressão atmosférica (Figura 3.5).

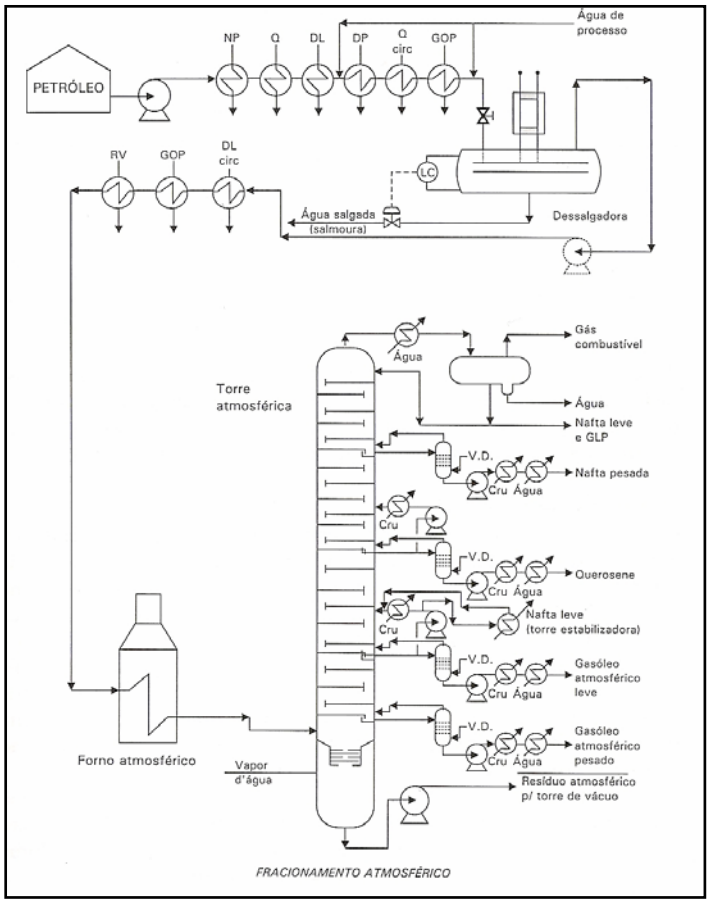


Figura 3.5 – Processo de Destilação Atmosférica (Abadie, 2003; Mariano, 2005).

As torres possuem em seu interior bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição, porque à medida que os pratos ficam mais próximos ao topo, a temperatura destes vai diminuindo. Deste modo, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que o vapor se encaminha em direção ao topo, troca calor e massa com o líquido existente em cada prato.

Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja ficam aí retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete.

A composição do líquido varia de prato a prato, a mistura apresenta uma temperatura de bolha maior e, por isso, é dito que o líquido torna-se mais pesado na medida em que se aproxima do fundo da torre e o vapor mais leve na medida em que se aproxima do topo.

À proporção que as frações vão se condensando, o nível em cada bandeja vai aumentando e o excesso transborda para o prato inferior. Ao atingir esse prato, que se encontra a uma temperatura mais alta, as frações leves, pertencentes ao prato superior são revaporizadas. O líquido que transborda prato a prato é conhecido como **refluxo interno** e auxilia na purificação das frações.

Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, onde o líquido é depois resfriado. Parte deste líquido retorna à torre como **refluxo de topo**. Este tem como finalidades o controle da temperatura de saída de vapor da torre e a geração do refluxo interno que é fundamental para um bom fracionamento. Estes são os vapores de nafta leve e GLP. Outro gás gerado na destilação atmosférica é o gás de refinaria, composto principalmente por metano e etano, e normalmente contendo gás sulfídrico e vapores de amônia. É, por isso, enviado a um sistema de tratamento de refinaria para, depois de purificado, ser usado como combustível para os fornos de aquecimento.

Como complemento ao refluxo de topo, pode existir um refluxo de produto lateral circulante. O **refluxo circulante ou intermediário** é uma corrente que deixa a torre como líquido, é resfriado e devolvido à coluna algum prato acima da sua retirada. Sua função é retirar calor da torre, gerando mais refluxo interno, porém esta corrente não interfere diretamente no fracionamento, uma vez que o mesmo produto que é coletado em um determinado prato é devolvido inalterado em sua composição à coluna.

Em alguns pontos da coluna os produtos líquidos são removidos da torre, de acordo com as temperaturas limite de destilação das frações desejadas.

Uma torre de destilação que opere em condições próximas da atmosférica tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene e a nafta pesada (Mariano, 2005; Brasil, 2003).

As frações mais pesadas, que não podem ser vaporizadas na coluna, são retiradas no fundo desta, sob a forma de resíduo atmosférico (RAT) ou cru reduzido, e serão separadas mais adiante na destilação a vácuo.

Como essas frações crescem exponencialmente com a temperatura do corte (Leon, 1998), torna-se interessante avaliar as possíveis transformações moleculares que podem acontecer nessas frações ao longo dos processos de separação. Em particular, os óleos crus ricos em frações pesadas constituem um problema sério, pois qualquer alteração nas condições de equilíbrio entre as fases pode provocar precipitações indesejáveis de asfaltenos.

3.2) Asfaltenos

3.2.1) Definição

A palavra asfalteno foi dada por *J.B. Boussingault* em 1837 na França para designar o produto sólido separado do asfalto, quando diluído com n-pentano (Sheu, 2002).

Os asfaltenos são uma mistura de componentes de natureza aromática e de alto peso molecular, presentes em óleos de xisto, carvões e petróleos podendo variar de 1% em peso em óleos leves, até 17% em óleos pesados. Segundo *León et al* (2001), os asfaltenos são considerados a fração do petróleo que apresenta maior numero de núcleos aromáticos e a maior massa molecular.

Segundo vários pesquisadores (Yasar *et al*, 2007; Trejo e Ancheyta, 2007; Deo *et al*, 2004; Mullins *et al*, 2003; Kilpatrick *et al*, 2003a e 2003b; León *et al*, 2000 e 2001; Bauget *et al*, 2001; Yarranton e Gafanova, 2001; Yarranton *et al*, 2000a e b; Rogel, 2000; Nomura *et al*, 1999; Speight e Andersen, 1999; Murgich *et al*, 1999; Barker, 1985; Speight *et al,* 1994, Speight e Long,1995; 1999a e 2001, Speight *et al*, 1984), a definição mais aceita para asfaltenos está relacionada com a sua solubilidade e diz que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, tais como n-heptano ou n-pentano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno.

Segundo *Gauthier et al* (2008), os asfaltenos consistem em uma mistura heterogênea complexa de moléculas altamente polidispersas em termos de

tamanho e composição química, compostas por anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, e que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio enxofre, apresentando-se na forma de ácidos carboxílicos, amidas, aminas e álcoois, e metais como ferro, níquel e vanádio (Yasar, 2007; Ancheyta *et al*, 2004; kilpatrick *et al*, 2003 a; Mullins, 2003; Siddiqui, 2003; Murgich, 2002; Priyanto *et al*, 2001; Sheu, 2002; Speight, 2001; León *et al*, 2000; Rogel, 2000; Yarranton *et al*, 2000b; Murgich *et al*, 1999; Calemma *et al*, 1995; Speight e Long, 1981).

Diferentes tipos de metais (Ni, V, Fe, Al, Na, Ca, Mg) estão presentes em óleos crus e tendem a se acumular na fração asfaltênica em quantidades de traços. Vanádio e níquel são geralmente os mais encontrados e na maioria dos casos se apresentam como complexos de porfirina, sendo responsáveis pelo envenenamento de catalisadores no melhoramento do óleo (Trejo e Ancheyta, 2007).

Os asfaltenos são indiscutivelmente a fração mais complexa do petróleo. Em variações de pressão, temperatura ou composição do petróleo, os asfaltenos tendem a associar-se e precipitar causando vários problemas operacionais caros desde o transporte até o refino (Duda e Lira-Galeana, 2006; Trejo *et al*, 2007).

Ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo em estudos de asfaltenos devido à crescente produção de petróleos mais pesados e devido a diminuição das reservas de petróleos mais leves (Calemma *et al*, 1995; Yarranton *et al*, 2000a e 2002).

Entre todas as frações de petróleo, a estrutura molecular dos asfaltenos é a menos compreendida (Trejo *et al*, 2007). Vários pesquisadores (Carvalho, 2003; Salazar *et al*, 1995; Speight, 1999 b; Speight, 1999 a; Speight *e Andersen,* 1999; Speight *et a,l* 1984) têm concentrado seus esforços em melhorar as informações a respeito dessa mistura, aprofundando seus conhecimentos sobre as estruturas químicas envolvidas, caracterizando as funções existentes e estabelecendo seus comportamentos frente a solventes. Eles também procuram explicar a forma com que suas moléculas se encontram estabilizados e dispersas no óleo.

De forma geral, os pesquisadores concluíram que o teor e a natureza dos asfaltenos em uma amostra é função de uma série de parâmetros, como a origem do óleo, o agente floculante, o tempo usado para a precipitação, a temperatura, o procedimento usado e a razão amostra de óleo/agente floculante. Todos esses parâmetros combinados, não apenas influenciam na quantidade de asfalteno precipitada, como também na sua composição, podendo-se obter desde um asfalteno sólido de cor marrom escuro até um preto (Silva, 2003).

A composição elementar do asfalteno varia numa razão de C/H de 1,15 ± 0,05%, no entanto, valores fora desse intervalo são às vezes encontrados, segundo Speight (1999 a).

Variações notáveis podem ocorrer, em particular, nas proporções de heteroátomos como oxigênio e enxofre, porém os mesmos estão sempre expostos de forma bastante característica. Por exemplo, o nitrogênio ocorre nos asfaltenos em vários tipos de cadeias heterocíclicas (Speight *et al* 1994; Speight,1992); o oxigênio pode ser identificado na forma carboxílica, fenólica e cetônica (Speight *et al*, 1994); enquanto que o enxofre ocorre na forma de tióis, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftebenzotiofeno, bem como em sistemas sulfídricos como, alquil-aril, aril-aril e alquil-alquil (Speight et al, 1984).

Exemplos de estruturas presentes na fração asfaltênica com base em dados de infravermelho, RMN de ^{1}H e de ^{13}C de petróleos venezuelanos (A, B, C, D) estão apresentados na Figura 3.6 (Leon *et al*, 2000).

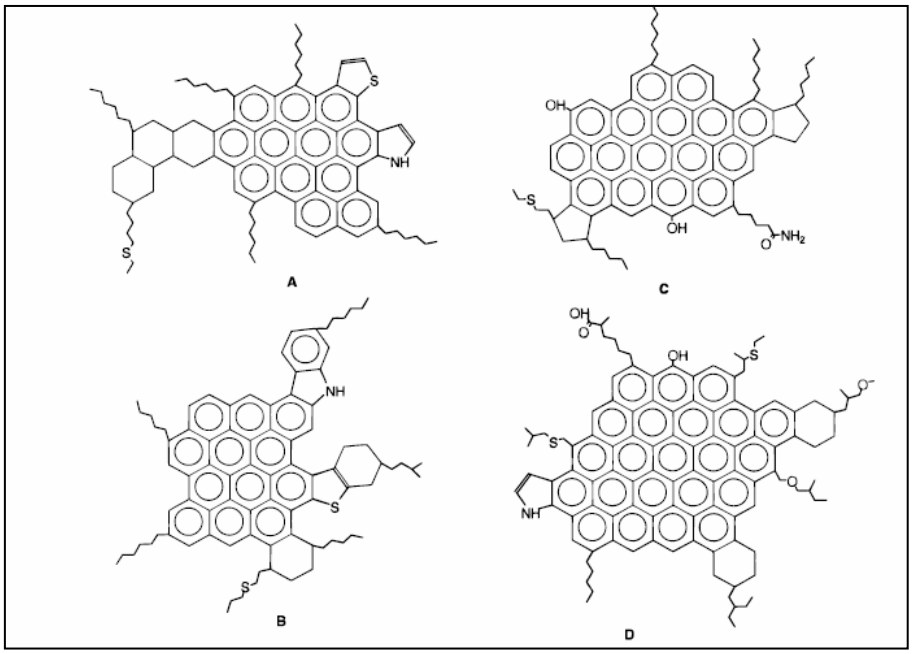


Figura 3.6 - Estruturas hipotéticas de asfaltenos propostas por *Leon et* al, (2000).

A estrutura básica desses asfaltenos é constituída por um certo número de anéis policondensados, substituídos por grupamentos alifáticos ou naftênicos, podendo haver entre 6 e 20 anéis. Essas estruturas se juntam em pilhas, no nível dos anéis aromáticos formando, então, partículas, sendo cada partícula constituída de 4 a 6 estruturas. Essas partículas podem se juntar formando uma estrutura chamada de agregado. O tamanho de um agregado é claramente dependente das estruturas envolvidas no mesmo. (Caldas, 1997).

Para *Merdrignac e Espinat* (2007), os asfaltenos contêm moléculas com aromaticidade variável e com quantidades diferentes de heteroátomos, metais e grupos funcionais. Tais estruturas não podem ser representadas através de um só modelo de molécula. Vários modelos são propostos na literatura para descrever estas estruturas, dentre os principais: continental e arquipélago. Na Figura 3.7, são apresentados alguns destes modelos.

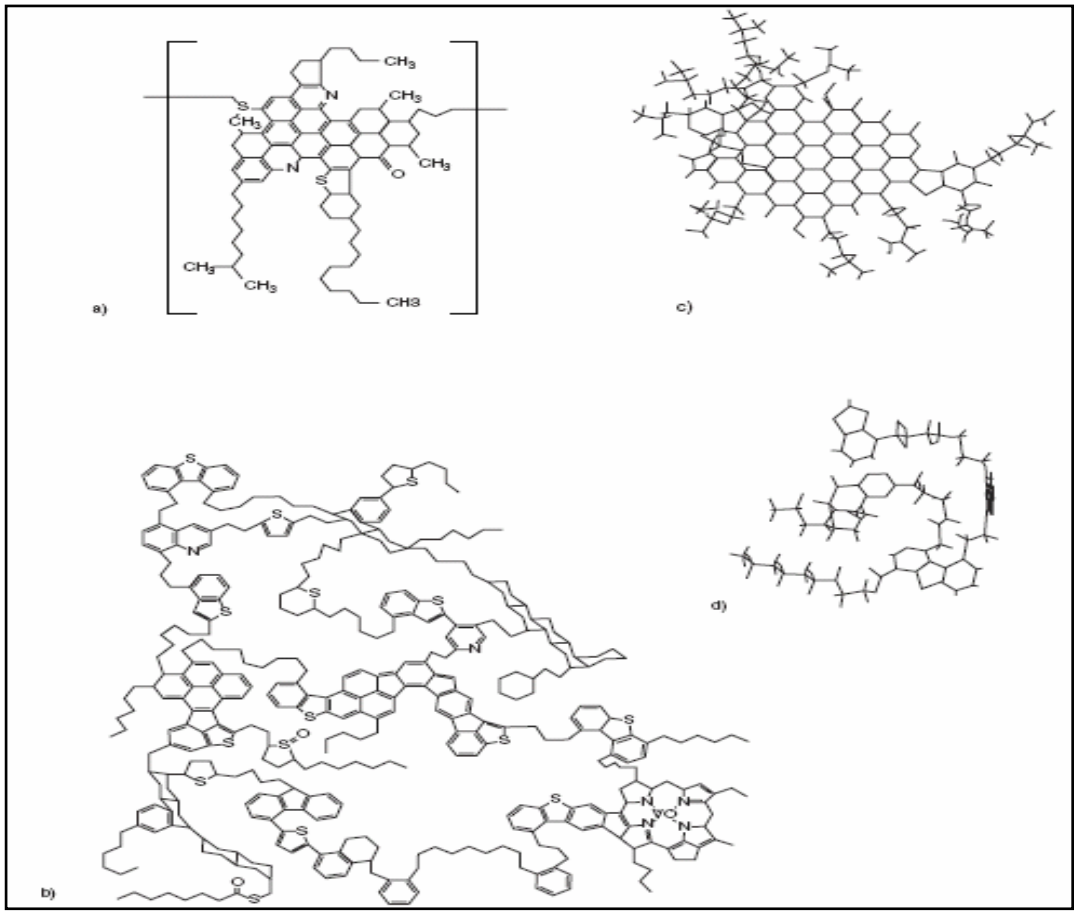


Figura 3.7 – Exemplos de estruturas de asfaltenos: a) de óleo cru da Venezuela; b) de Atabasca; c) estrutura tipo continental e d) estrutura tipo arquipélago.

Segundo *Merdrignac e Espinat* (2007), a estrutura continental é definida por asfaltenos com uma grande região central de anéis aromáticos enquanto que a estrutura de arquipélago descreve moléculas de asfaltenos com várias regiões aromáticas menores unidas por alcanos.

3.2.2) Precipitação dos asfaltenos

Variações da temperatura, pressão e composição química podem causar a precipitação dos asfaltenos do óleo cru. A precipitação e a conseqüente deposição dos asfaltenos podem causar problemas em todas as etapas de produção como, por exemplo, no transporte e no processamento, fazendo com que equipamentos percam eficiência nas etapas de produção do óleo cru. Na rocha-reservatório, podem gerar vedação parcial ou total dos seus poros, resultando em perda na recuperação do óleo.

A formação do depósito de asfalteno é um dos fenômenos mais estudados na produção e no processamento do óleo cru. Tem-se buscado um melhor conhecimento de sua estrutura química e, conseqüentemente, de seu comportamento no petróleo (Carvalho, 2003).

Segundo Leon *et al* (2000), as principais características observadas nos asfaltenos de petróleo que apresentam problemas de deposição são: alta razão atômica carbono/hidrogênio, alta aromaticidade e alta condensação de anéis aromáticos.

Asfaltenos encontrados em óleo pesado e, por conseguinte, em resíduos de destilação, afetam as operações de refino. Os asfaltenos agem como precursores de coque e conduzem a desativação dos catalisadores. Eles são os contribuintes principais à formação de depósitos nos equipamentos de refinaria e, devido a isto, as unidades de refinaria devem ser tiradas de serviço para remoção de depósito, aumentando assim, os custos (Gongalves *et al*, 2007).

3.2.3) Extração de asfaltenos

Boussingault (1837) e *Marcusson* (1931) fizeram um trabalho notável sobre asfaltenos de petróleo que serviu para o estabelecimento de um procedimento de separação destes, desenvolvido por *Nellensteyn* (1933), com base na solubilidade de asfaltenos em tetracloreto de carbono. Esse procedimento convergiu ao método conhecido hoje de separação de asfalteno que utiliza o n-heptano ou o n-pentano como agente floculante.

Nellensteyn (1933) não propôs apenas uma metodologia de separação, mas também sugeriu um esboço conceitual da estrutura do asfalteno no petróleo. Ele propôs que os asfaltenos são formados por hidrocarbonetos de alto peso molecular que formam um sistema coloidal que podem ser adsorvidos em uma superfície. Idéia esta revolucionária e inacreditavelmente precisa que embora questionável, persiste até hoje (Sheu, 2002).

Devido à proposta de *Nellensteyn* (1933), houve um enorme esforço direcionado para o estudo das propriedades fundamentais das moléculas de asfaltenos, tais como o peso molecular, estrutura e características relacionadas

a essas propriedades bem como a influência do método de extração no tipo de fração asfaltênica obtida (Silva, 2003).

O Institute of Petroleum of London (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products - vol.1 IP-143) desenvolveu uma metodologia que é um ensaio padronizado que consiste na precipitação de parte do petróleo com n-heptano e, em seguida, solubilização do precipitado com tolueno. O precipitado que é solúvel em tolueno é, então, denominado de asfaltenos. Esta metodologia, bem como sua versão americana (ASTM 6560-00), são normalmente utilizadas pelas indústrias de petróleo para a quantificação dos asfaltenos e, por isso, foram empregadas para extração dos asfaltenos desta dissertação.

Existem diversas metodologias de extração de asfaltenos e, apesar destas serem bem aceitas, existem questionamentos, visto que os asfaltenos tratam-se de uma classe de solubilidade. Muito se discute sobre os diferentes métodos de extração e as modificações que estes procedimentos podem gerar nas propriedades desta fração asfaltênica. Para expor o quanto este assunto é discutido, alguns dos diferentes métodos de obtenção de asfaltenos e suas particularidades reportados na literatura, estão descritos a seguir:

- O *IP-143/90 ou ASTM 6560*, que consistem na precipitação de parte do resíduo, na proporção de 1g:30mL (resíduo/n-heptano), refluxo por uma hora e repouso no escuro por 1 hora e meia. Filtração da solução com separação do malteno e do asfalteno e refluxo do papel de filtro contendo o asfalteno com mais n-heptano e, em seguida, solubilização do precipitado (asfalteno) com tolueno. Seguida de colocação do sólido obtido na estufa à 80ºC;
- O método de *Zajac et al (1994),* que precipitaram os asfaltenos a partir do resíduo de vácuo do petróleo Maya, utilizando o n-heptano como solvente numa proporção de 1g de resíduo para 44 ml de solvente, mantido sob agitação à temperatura ambiente por 18 horas sob atmosfera de nitrogênio. O asfalteno obtido foi então solubilizado em tolueno;

- O método de *Calemma et al (1995)* e Calemma *et al* (1998), que precipitaram asfaltenos de diferentes origens através da ação de um excesso de n-heptano, 40 ml, para 1 g de amostra, levados ao ultra-som por 20 min, e depois filtrados. Os asfaltenos foram purificados por extração Soxhlet com n-heptano por 8 h e secos sob vácuo a 100 ºC até peso constante. Como resultados observaram diferenças significativas nas quantidades de carbono aromático e heteroátomos, no comprimento das cadeias alifáticas e no peso molecular das amostras estudadas, conseguindo definir importantes características básicas dessa complexa mistura;
- O método de *Groezin e Mullins (1999)*, que precipitaram asfaltenos a partir de amostras de dois tipos de petróleo do Kuwait, Califórnia e França, na proporção de 40 ml de n-heptano para 1g de petróleo. A solução resultante foi agitada ao abrigo da luz por 24 horas e depois filtrada. O precipitado filtrado foi lavado com n-heptano a quente até que o solvente ficasse incolor e o pó resultante foi seco ao ambiente. Para se checar a presença de resinas ou outros componentes do petróleo no asfalteno precipitado, este foi dissolvido em tolueno e reprecipitado. Os autores verificaram que o n-heptano, na segunda precipitação permaneceu muito claro, indicando que os asfaltenos obtidos anteriormente tinham um mínimo de contaminantes solúveis em n-heptano. A contribuição destes autores foi demonstrada através de bons resultados obtidos com o uso de n-heptano e da precipitação com tolueno, além da comprovação da importância da segunda lavagem com n-heptano que mostrou a ausência de resinas, pela permanência da cor inicial do solvente;
- O método de *Groezin e Mullins (2000),* que extraíram asfaltenos a partir de quatro óleos de origens diferentes pela precipitação com n-heptano a quente e filtrando em um filtro de tamanho de poro de 1,2 µm. O precipitado foi lavado com n-heptano a quente até o filtrado não ter mais cor. Os precipitados foram misturados com tolueno e reprecipitados com n-heptano repetindo o processo anterior;

- O método de *Yahanton et al (2000b),* que extraíram asfaltenos de betumes (Athabasca e Cold Lake) utilizando como solvente, o n-heptano na proporção de 40mL:1g (n-heptano/betume). Os asfaltenos foram filtrados e secados em temperatura ambiente até obtenção de massa constante;
- O método de *Rahimi e Gentzis (2003),* que extraíram asfaltenos do resíduo de vácuo Cold Lake. A extração foi realizada na proporção de 1g:30mL (resíduo/n-heptano), levada a um banho ultra-sônico por 45 min e deixada em repouso durante a noite. A solução foi novamente levada ao ultra-som por 15 min e os asfaltenos foram então filtrados. Os asfaltenos obtidos foram então secados a 45ºC sob vácuo por 3 horas;
- O método de *Ancheyta et al (2004),* que extraíram asfaltenos de petróleos do México, Maya e Isthmus utilizando o método ASTM 0-3279. O solvente utilizado foi o n-heptano na proporção de 60mL:1 g (solvente/óleo). Essa mistura foi levemente agitada em um balão por 20 min, com posterior resfriamento a temperatura ambiente por 1 hora, filtrada e, então seca a 170ºC durante 20 min;
- O método de *Sato (2005),* que extraiu asfaltenos a partir de resíduos de vácuo de três óleos crus com um excesso de n-heptano na proporção de 20mL:1g (solvente/óleo). A solução foi agitada por 1 h a 100 °C em uma autoclave, depois de fria foi filtrada e posta em repouso por uma noite. O precipitado foi lavado com n-heptano mais duas vezes e seco.
- O método de *Siskin et al (2006),* que extraíram asfaltenos a partir de resíduo de vácuo. Uma mistura de resíduo e n-heptano foi adicionada a um balão de fundo redondo na proporção de 1g:8mL (resíduo/n-heptano) e este colocado sob agitação por 16 h a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada. Os sólidos (asfaltenos) foram secos em um forno à vacuo a 100 °C por uma noite;
- O método de *Trejo et al (2007) e Trejo e* Ancheyta *(2007),* que extraíram asfaltenos a partir de produtos de hidrotratamento do óleo

de Maya. Em um reator com controle de temperatura, pressão e agitação foi colocado o produto de hidrotratamento e o solvente (n-heptano) em uma proporção de 5mL:1g (solvente/óleo). O asfalteno foi então filtrado à vácuo e lavado com 200 mL de n-heptano até que o gotejamento saísse incolor. Foram então, secos em estufa 120 °C por 2 horas;

- O método de *Kharrat et al (2007),* que extraiu asfaltenos de um mesmo óleo usando três métodos. O 1º consistiu em extrair asfalteno usando n-heptano na proporção de 1g:40mL sob refluxo na temperatura de ebulição do n-heptano por duas horas. A filtração do asfalteno utilizou papel de filtro de 0,45 µm e a lavagem foi com n-heptano a quente em Extrator de Soxhlet. O 2º método que extraiu asfaltenos com n-heptano na proporção de 1g:30mL à temperatura ambiente. A filtração foi em papel de filtro de 0,45µm. A lavagem foi com heptano à temperatura ambiente até que o solvente saísse incolor. E o 3º método que extraiu asfaltenos com pentano (proporção de 1g:30mL) sob refluxo na temperatura de ebulição do pentano seguida de um repouso de 24h A filtração foi em papel de filtro de 2,5µm e a lavagem foi com pentano a temperatura ambiente;
- O método de *Yasar et al (2007),* que extraiu asfaltenos de resíduos atmosféricos de seis óleos turcos. À esses resíduos foi adicionado n-heptano em uma proporção de 1g:40mL, sendo esta solução agitada por 1 h à 60º C. Em seguida, foi resfriada com agitação por 4 h. A solução ficou em repouso por uma noite e posteriormente foi filtrada. O asfalteno foi lavado com n-heptano a quente em um extrator de Soxhlet e, posteriormente lavado com tolueno;
- O método de *Gauthier et al (2008),* que extraíram asfaltenos do resíduo de vácuo (hidroconversão) utilizando a norma NF T60-115, que utiliza n-heptano à 80ºC em uma proporção de óleo/solvente de 1g:50mL;
- O método de *Schabron e Rovani (2008),* que extraíram asfaltenos a partir de quatro resíduos de petróleo. Uma mistura de n-heptano e

resíduo na proporção de 40mL:1g foi aquecida à 70ºC por 30min e sob agitação. Após isto, essa mistura ficou em agitação por uma noite à temperatura ambiente. No dia seguinte, após 30 min de repouso, a mistura foi filtrada a vácuo. Os asfaltenos foram resfriados em dessecador e posteriormente pesados;

Como pode ser visto, todas essas variações com certeza dificultam a comparação dos resultados por gerarem asfaltenos diferenciados. Atualmente, os pesquisadores mais atuantes nesta área já discutem sobre a busca de uma metodologia única e padrão para garantir a uniformidade dos conceitos.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhido o método descrito na ASTM 6560, por se tratar do método universalmente utilizado e aceito para tal fim.

Para entender melhor os agregados gerados pelos asfaltenos, durante os processos de separação, é importante caracterizar também as resinas, pois estas fazem parte igualmente da composição asfáltica.

3.3) Resinas

A dispersão de asfaltenos é principalmente atribuída às resinas (aromáticos polares). Com base nisto, a estabilidade do petróleo pode ser representada por três sistemas de fase: os asfaltenos, os aromáticos (incluindo as resinas) e os saturados, que são delicadamente balanceados (Speight, 1992).

A presença de resinas no petróleo impede a precipitação dos asfaltenos por manter as partículas dos mesmos em suspensão coloidal. Quando um solvente é adicionado ao petróleo, as resinas são dissolvidas neste liquido, deixando áreas ativas nas partículas dos asfaltenos, o que permitiria a agregação dos mesmos e conseqüente precipitação (Speight e Andersen,1999).

As resinas são substâncias solúveis no n-heptano e no n-pentano, porém insolúveis no propano. Segundo *Speight* (1992) é esse critério de solubilidade que permite defini-las e considerar que possuem estrutura

parecida a dos asfaltenos, no entanto, com um peso molecular inferior a estes (Speight e Andersen, 1999) (Figura 3.8).

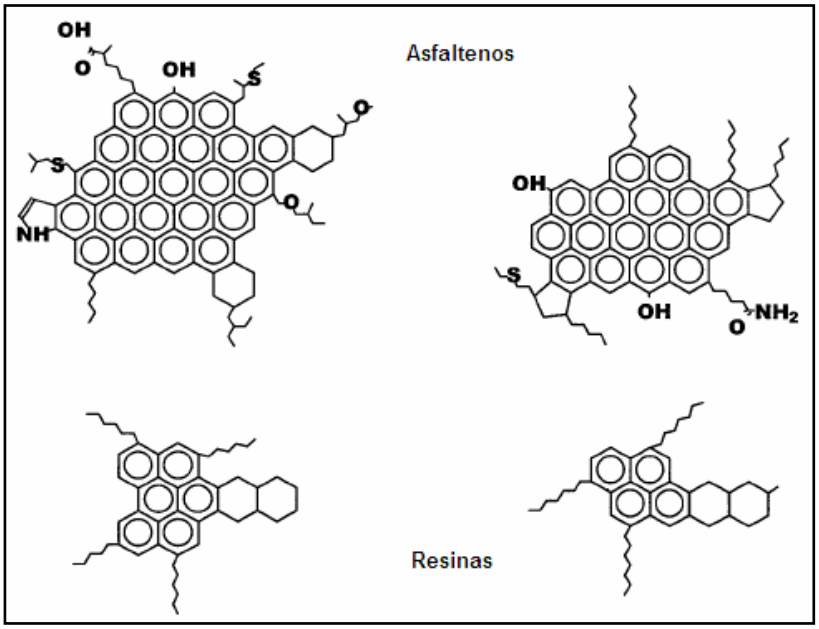


Figura 3.8 - Estruturas hipotéticas de resinas propostas por Rogel (2000) dos petróleos venezuelanos.

As resinas, quando comparadas com os asfaltenos, possuem um teor menor de aromáticos, porém são ricas em heteroátomos, principalmente em compostos oxigenados (Faria, 2003).

Deve-se ressaltar que, durante o processo de precipitação e purificação dos asfaltenos, devido à existência dos agregados, sempre existe a possibilidade de certa quantidade de resinas precipitar junto com o asfalteno.

3.4) Caracterização

A necessidade do conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para o desenvolvimento de tratamentos e produtos químicos que são necessários para se evitar a sua precipitação. De um modo geral, a otimização no refino de frações pesadas do petróleo necessita em conjunto do conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos e de mudanças no processamento, como alterações em equipamentos e mudanças nas condições operacionais (Mullins *et al*, 2003).

Segundo *Merdrignac e Espinat* (2007), a caracterização estrutural detalhada de frações pesadas é geralmente difícil de se alcançar,

principalmente devido à grande complexidade das frações e as limitações de técnica analíticas. Informações estruturais têm sido obtidas, porém não podem representar toda a variedade química e estrutural que tais misturas complexas de asfaltenos podem conter.

Há um enorme esforço dos químicos para caracterizar os asfaltenos em termos das estruturas químicas presentes nessa mistura complexa a fim de facilitar o entendimento de suas propriedades e auxiliar no desenvolvimento de metodologias que impeçam sua precipitação indesejada. Para isso, técnicas analíticas como: Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C, Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC), Raios-X, Espectrometria de Massa (MS), Microscopia Eletrônica, Osmometria de Pressão de Vapor (VPO), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), entre outras, têm sido utilizadas. Mesmo assim, sua caracterização não é uma tarefa fácil devido à alta complexidade de sua constituição molecular (Gauthier *et al*, 2008; Bansal *et al*, 2008; Yasar *et al* 2007; Bestougeft *et al*, 1994).

Outro problema que dificulta a caracterização é o fenômeno de agregação apresentado pelos asfaltenos. Isto é, os asfaltenos possuem a tendência a formar agregados de alto peso molecular, cuja distribuição depende do solvente empregado, da pressão e da temperatura, o que dificulta conhecer a sua verdadeira distribuição dentro do óleo original. (Carvalho, 2003)

Segundo *Merdrignac* e *E*spinat (2007), as caracterizações de frações pesadas podem ser divididas em dois tipos: as caracterizações químicas e coloidais.

A caracterização química fornece informação sobre a composição química e principais grupos funcionais, assim como o estado estrutural de metais e heteroátomos nas macromoléculas. As principais técnicas utilizadas nesta caracterização são HPLC, SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas Asfaltenos), Pirólise acoplada com Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (PyGC-MS), RMN de ^{1}H e ^{13}C, IV e Análise elementar. De posse desses dados analíticos, uma molécula de asfalteno média pode ser representada.

A caracterização coloidal complementa a química e consiste no estudo da dispersão das frações pesadas (asfaltenos e resinas) em um solvente.

Os principais parâmetros que podem definir a estrutura coloidal são: o peso molecular e a massa polidispersa do tamanho de agregados. Nesta caracterização, empregam-se técnicas como MS, Raio-X e também métodos diferentes de separação como ultracentrifugação e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Exemplos de pesos moleculares comuns de asfaltenos medidos por várias técnicas são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Técnicas utilizadas na caracterização coloidal (Merdrignac e Espinat, 2007).

Técnica	Peso Molecular (g/mol)
Ultracentrifugação	300 000
Pressão osmótica	80 000
Ultrafiltração	80 000-140 000
Elevação do ponto de ebulição	2500-4000
Diminuição do ponto de congelamento	600-6000
Osmometria de pressão de vapor	1000-8000
Viscosidade	900-50 000
Espalhamento de luz	1000-4000

Existem vários trabalhos sobre técnicas analíticas normalmente utilizadas na caracterização, dentre os quais podemos citar os trabalhos de:

- *Hassan et al (1983),* que separaram em várias frações um petróleo pesado e caracterizaram o mesmo por analise elementar e RMN de ^{1}H e ^{13}C, tendo informações importantes sobre a estrutura molecular, a partir dos parâmetros como: teor de carbonos saturados (alifáticos e naftênicos), carbonos aromáticos, hidrogênio alifático e aromático, comprimento médio de cadeias parafínicas laterais ao anel e razão carbono/hidrogênio;
- *Calemma et al (1995),* que caracterizaram asfaltenos utilizando RMN de ^{1}H e ^{13}C em conjunto com GPC, IV e análise elementar, avaliando a variação de carbonos aromáticos e heteroátomo, a massa

molecular, o comprimento da cadeia lateral e o grau de aromaticidade;

- *Kowalewski et al (1996),* que utilizaram RMN de ^{13}C, GPC, espalhamento de Raios-X de baixo ângulo para, em conjunto com programas de simulação molecular, prever possíveis estruturas de asfalteno Boscan;
- *Nomura et al (1999),* que caracterizaram asfaltenos obtidos a partir de resíduo vácuo Árabe, através das técnicas de análise elementar, RMN de ^{1}H e ^{13}C, GPC e Pirólise associada a Cromatografia Gasosa (Py-GC);
- *Rogel (2000),* que caracterizou resinas e asfaltenos de 4 petróleos venezuelanos usando as técnicas analíticas de RMN de ^{1}H, análise elementar e peso molecular por VPO;
- *Sato et al (2001),* que caracterizaram asfaltenos obtidos a partir de um resíduo de vácuo do petróleo de Maya baseados em dados de RMN ^{1}H e ^{13}C e análise elementar;
- *Gonçalves (2002),* que caracterizou asfaltenos de um petróleo brasileiro com as técnicas de Termogravimetria (TGA), RMN ^{1}H e ^{13}C, análise elementar e IV;
- *Siddiqui (2003),* que caracterizou asfaltenos obtidos de petróleos árabes, empregando as técnicas de IV, RMN ^{1}H e ^{13}C, TGA e GPC;
- *Ancheyta et al (2004),* que caracterizaram asfaltenos dos petróleos Maya e Isthmus, utilizando as técnicas de análise elementar, absorção atômica, RMN ^{1}H e ^{13}C e VPO;
- *Sato (2005),* que caracterizou 3 amostras de asfaltenos através da técnica de GPC;
- *Trejo et al (2007*), que caracterizaram os asfaltenos obtidos a partir de resíduo do hidrotratamento de óleo de Maya através das técnicas SEC, Espectrometria de massa por desorção a laser (LDMS), Ionização e desorção de matriz assistida por laser (MALDI), RMN de ^{13}C e ^{1}H, e Difração de raios-X (XRD);

- *Yasar et al (2007),* que caracterizaram seis asfaltenos turcos através das técnicas de análise elementar, RMN de ^{1}H e ^{13}C, GPC, Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e grau API;
- *Gonçalves et al (2007),* que caracterizaram cinco asfaltenos de óleo brasileiro utilizando as técnicas de análise elementar, RMN de ^{13}C e termogravimetria;
- *Gauthier et al (2008,)* que caracterizaram asfaltenos provenientes do resíduo de vácuo do óleo de Buzurgan (Oriente Médio) através das técnicas de SEC para avaliar o tamanho do asfalteno e RMN de ^{13}C para avaliar a evolução dos parâmetros moleculares comuns das estruturas dos asfaltenos.

Com base em todos esses artigos, pode-se perceber que as técnicas utilizadas são similares, com algumas pequenas variações, mas, basicamente envolvendo as técnicas que serão utilizadas nesta dissertação.

3.4.1) Análise elementar

A determinação de CHNS ocorre pela combustão da substância orgânica na presença de ar (que entra no reator no momento da injeção da amostra no mesmo). O reator contendo óxido de cobre finaliza a combustão do material. São gerados gases como NOx, CO_2, e H_2O e gases ácidos, caso a substância analisada contenha halogênios e enxofre (SO_2, etc). Os gases gerados passam então pelo cobre reduzido (Cuº) e o NOx, é reduzido à N_2 e, assim como o excesso de O_2, não é usado na combustão (Figura 3.9).

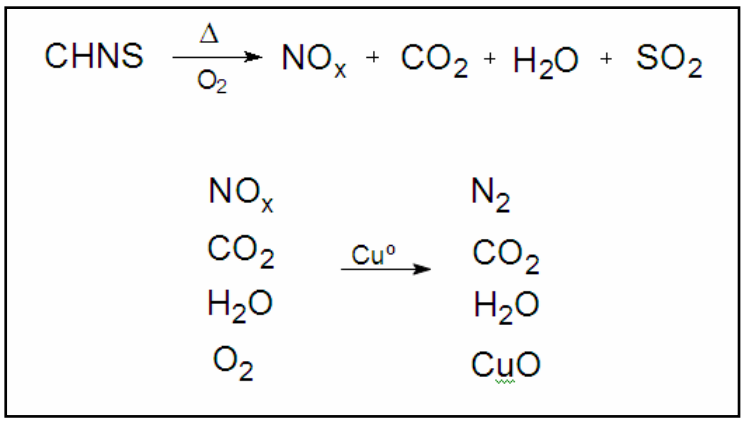


Figura 3.9 – Reações ocorridas na análise elementar.

O O_2 entra no reator apenas para efetuar a combustão e seu excesso é retido pelo cobre metálico que se transforma em óxido de cobre. Os óxidos de cobalto com prata seguram os gases ácidos produzidos na combustão. Na coluna cromatográfica, o N_2, CO_2 e H_2O são separados e quantificados como N, C e O (Figura 3.10).

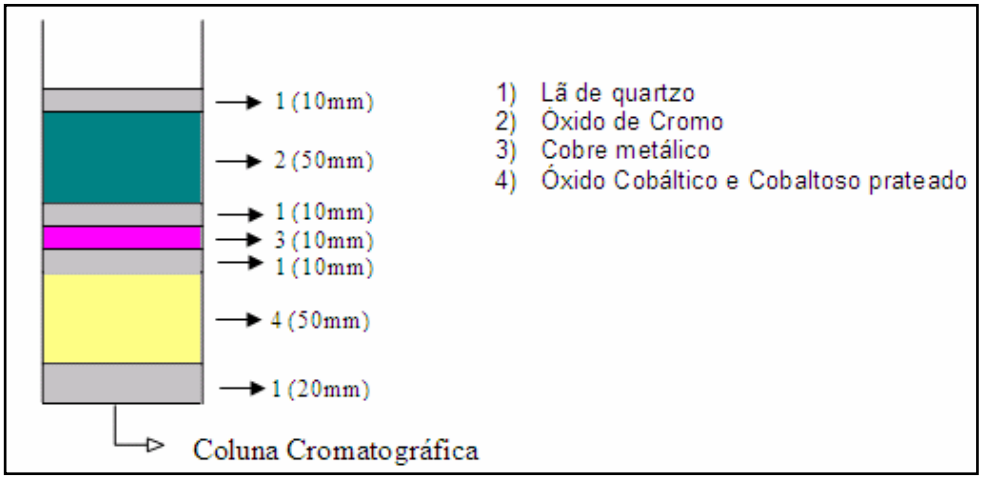


Figura 3.10 - Enchimento do reator para análise de CHNS.

3.4.2) Infravermelho (IV)

O infravermelho é uma técnica que contabiliza as vibrações dos átomos da molécula quando esta absorve energia. É um método simples e rápido para informação preliminar sobre a identidade ou a estrutura da substância. O espectro fornece bandas características de grupos funcionais.

Uma amostra em qualquer estado físico (líquido, sólido, gás, pó, fluido, filmes, fibras) pode ser estudada por essa técnica de identificação. O espectro é um gráfico de linhas largas que mostra o percentual de irradiação de IV (% T) que passa pela amostra x no comprimento de onda (λ) ou no número de onda (σ) de radiação. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A), onde a transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide (Silverstein *et al*, 1994).

Para ser examinado, o espectro pode ser dividido em três áreas principais, caracterizadas por: (Skoog *et al*, 2002).

1. A região de maior freqüência (4000 – 1300 cm^{-1}) é a que vai fornecer informações importantes sobre os grupamentos funcionais presentes, pois nela ocorrem as absorções resultantes de vibrações de estiramento, características dos mais importantes grupamentos funcionais, tais como: O-H, N-H, C=O e outros. A ausência de absorções nos comprimentos de onda esperados para determinado grupamento pode excluir a possibilidade desse grupamento existir na molécula;
2. A região intermediária do espectro (1300 - 910 cm^{-1}) é chamada de região intermediária de *fingerprint*. A origem das absorções nessa região envolve estudo complexo, sendo que as bandas se originam de modos vibracionais interferentes. Essa parte do espectro é extremamente valiosa na comparação daquele obtido com o padrão, em relação às outras regiões, uma vez que tais bandas são provenientes da estrutura da molécula em si e não das ligações separadamente;
3. A região de 910 - 650 cm^{-1} é importante na medida em que nela ocorrem as bandas características do tipo de substituição nos anéis aromáticos. Nessa região, ocorrem também bandas referentes a ligações C-halogênios, N-H de aminas e bandas referentes à insaturação.

Na Figura 3.11, *Merdrignac e Espinat* (2007) apresentam um exemplo de IV de asfalteno.

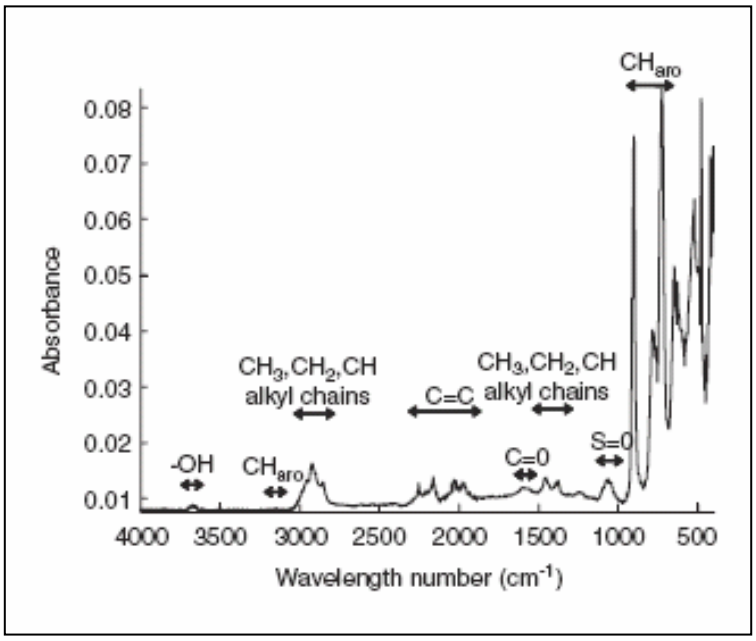


Figura 3.11 - Espectro de IV de uma fração asfaltênica (Merdrignac e Espinat, 2007).

3.4.3) Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Essa técnica proporciona espectros que são de grande valor para a Química, pois revelam muitos aspectos importantes da estrutura das moléculas. O núcleo magnético é uma parte muito sensível da estrutura eletrônica molecular. É, portanto, a investigação das propriedades das moléculas que contêm núcleos magnéticos, pela observação das freqüências dos campos eletromagnéticos ressonantes, quando a molécula está em um campo magnético externo (Skoog *et a*l, 2002).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofreqüência de cerca de 4 a 900 MHz. Diferentemente das absorções no ultravioleta visível e infravermelho, os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de absorção. Então, para que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que ocorra a absorção, é preciso colocar o analito em um campo magnético intenso. Portanto, os núcleos absorvem radiação eletromagnética em um campo magnético intenso, como conseqüência do

desdobramento de níveis de energia, induzido pelo campo magnético (Skoog *et al,* 2002).

Os solventes ideais para serem utilizados em ressonância magnética nuclear de ^{1}H não devem conter hidrogênio, devem ser inertes, terem baixo ponto de ebulição e terem baixo custo. Os aspectos observados no espectro de RMN de ^{1}H são: número de sinais - (que mostra quantos prótons diferentes existe na molécula); posições dos sinais - (que apresenta o ambiente eletrônico de cada tipo de próton); intensidade dos sinais - (que mostra quantos prótons de cada tipo existe) e o desdobramento de um sinal em vários picos - (que relaciona a vizinhança de um próton em relação ao outro).

A aplicação química da espectrometria de RMN de ^{1}H tem sido utilizada principalmente para a ajuda na identificação e elucidação estrutural de moléculas orgânicas, bioorgânicas e bioquímicas (Skoog *et al,* 2002).

O espectro de próton não é por si só suficiente para identificação de um composto orgânico, mas em conjunto com outras técnicas, como infravermelho, espectrometria de massa, ultravioleta e RMN de ^{13}C, é uma ferramenta poderosa e indispensável para caracterização de compostos puros.

Nas últimas décadas, a ressonância magnética nuclear tem sido muito utilizada como ferramenta para caracterização de misturas, principalmente o RMN de ^{13}C, fornecendo informações relevantes sobre a estrutura de sistemas complexos como os asfaltenos. O uso simultâneo de RMN de ^{1}H e ^{13}C permite a determinação de uma série de parâmetros estruturais, tais como a fração de carbono aromático, o número médio de carbonos em um grupamento alquila ligado a sistemas aromáticos e o percentual de substituição desse sistema (Skoog *et al,* 2002).

A técnica de RMN, em particular, fornece parâmetros moleculares confiáveis sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfaltênicas (Speight, 1999).

Na Tabela 3.6 está apresentado o deslocamento químico das principais regiões de interesse.

Tabela 3.6 – Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^{1}H e ^{13}C (Hassan *et al*, 1983).

Tipo		Faixa de Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	
^{13}C	Alifático	0 - 70	C_{sat}	Carbonos Saturados
	Aromático	110 - 160	C_{ar}	Carbonos Aromáticos
		110 - 130	C_{ar}-H + $C_{ar, ar, ar}$	Carbonos Aromáticos + Carbonos em junção de três anéis
		128 - 136	$C_{ar - b}$	Carbono em junção de anel aromático (exceto Car, ar, ar)
		129 - 137	$C_{ar - Me}$	Carbonos aromáticos substituídos por metilas
		137 - 160	$C_{ar - alk}$	Carbonos aromáticos substituídos por alquilas (exceto metil)
^{1}H	Aromático	6.0 - 9.0	H_{ar}	Hidrogênios Aromáticos
	Alifático	0.0 - 4.0	H_{sat}	Hidrogênios Saturados
		2.0 - 4.0	H_{α}	Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α em relação ao anel aromático
		1.0 - 2.0	H_{β}	Hidrogênios ligados a metilênicos parafínicos, naftênicos, e metilas ou hidrogênios β metilínicos.
		0.5 - 1.0	H_{γ}	Hidrogênios de metilas parafínicas e metilas γ

As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam espectros típicos de asfaltenos, obtidos por RMN de ^{1}H e ^{13}C respectivamente. Nestes espectros, estão indicadas as regiões características desses compostos de petróleo (Merdrignac e Espinat, 2007).

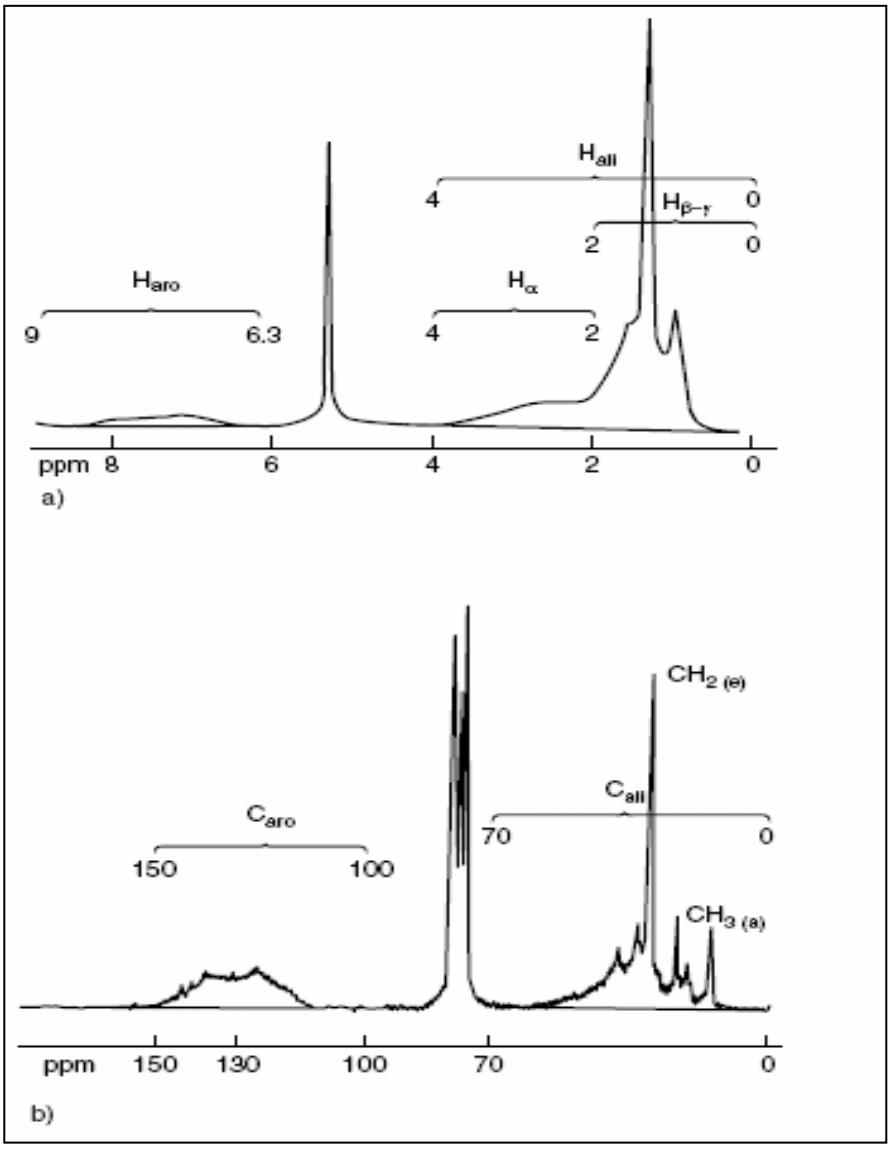


Figura 3.12 – Espectros típicos de asfaltenos por RMN de (a) ^{1}H e (b) ^{13}C (Merdrignac e Espinat, 2007).

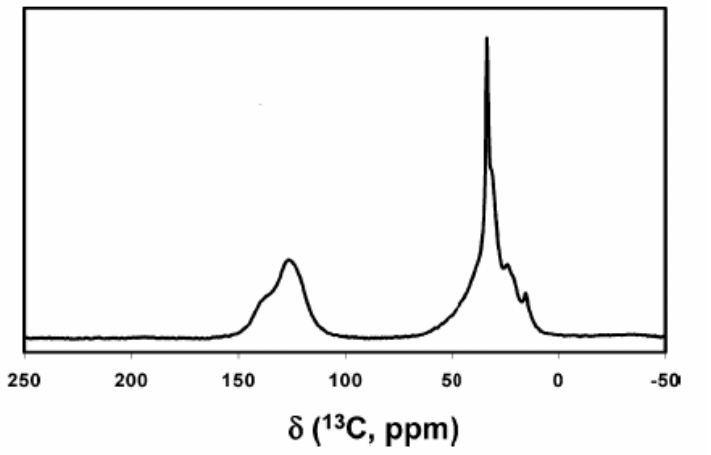


Figura 3.13 - Espectro de RMN ^{13} C de asfaltenos dos E.U. A (Siskin *et al* ,2006).

3.4.4) Determinação do peso molecular de asfaltenos

Um dos parâmetros importantes geralmente utilizados para representar a estrutura é o peso molecular. Porém, a caracterização de asfaltenos, em termo de pesos moleculares, é complexa devido à alta polidispersão, heterogeneidade e propriedades para formar agregados (Gauthier *et al*, 2008).

Pelo fato dos asfaltenos se agregarem, isto faz com que se torne muito difícil a determinação da massa molecular precisa de uma única molécula (Sheu *et al*, 2002). Algumas técnicas são utilizadas na determinação da massa molecular como, por exemplo, a cromatografia de permeação em gel (GPC) e a osmometria de pressão de vapor (VPO) (Speight, 2001).

Ainda não se pode citar um método ideal e sem restrições que forneça a massa molecular média desta fração asfaltênica, devido às dificuldades na reprodutibilidade desses valores a partir de diferentes métodos, visto a facilidade de agregações entre os asfaltenos frente as diferentes condições e solventes empregados durante as determinações (Badre *et al*, 2006).

Nesta dissertação, devido às dificuldades em se determinar o peso molecular desta fração, a proposição de estruturas será baseada em estruturas mínimas médias conforme metodologia desenvolvida por *Menechini, 2006*.

Capítulo 4

Metodologia

A metodologia empregada nesta dissertação se dividiu em 5 partes esquematizadas na Figura 4.1.

Uma primeira parte envolvendo a obtenção de resíduos atmosféricos de dois petróleos nacionais diferentes intitulados A e B, que foram submetidos a 5 procedimentos de corte com temperaturas escolhidas com base nos dados da literatura sobre as frações usualmente encontradas nos petróleos nacionais.

Uma segunda parte envolvendo a aplicação da metodologia ASTM 6560-00 para quantificação do teor de asfalteno de cada um dos petróleos e de seus diferentes resíduos de corte.

Uma terceira parte na qual se obteve cerca de 2g de cada um dos asfaltenos usando a mesma metodologia de quantificação de asfaltenos modificada para a obtenção de quantidades maiores. Esta modificação utiliza uma quantidade de massa de amostra de 10g mantendo a correlação de 30 vezes (300mL) de n-heptano e segue os mesmos passos descritos na metodologia convencional.

Uma quarta etapa onde foram utilizadas técnicas de análise para a caracterização de cada uma das amostras de asfaltenos, sendo elas: análise elementar, infravermelho e RMN de ^{1}H e ^{13}C.

E, por fim, todos os resultados obtidos foram analisados para estabelecer as correlações entre as temperaturas de corte e auxiliar na proposição de algumas estruturas de moléculas mínimas médias, possivelmente presentes nas frações estudadas e que exemplificam bem a influência dos procedimentos adotados e dos resultados concluídos, com base na metodologia desenvolvida por Menechini (2006).

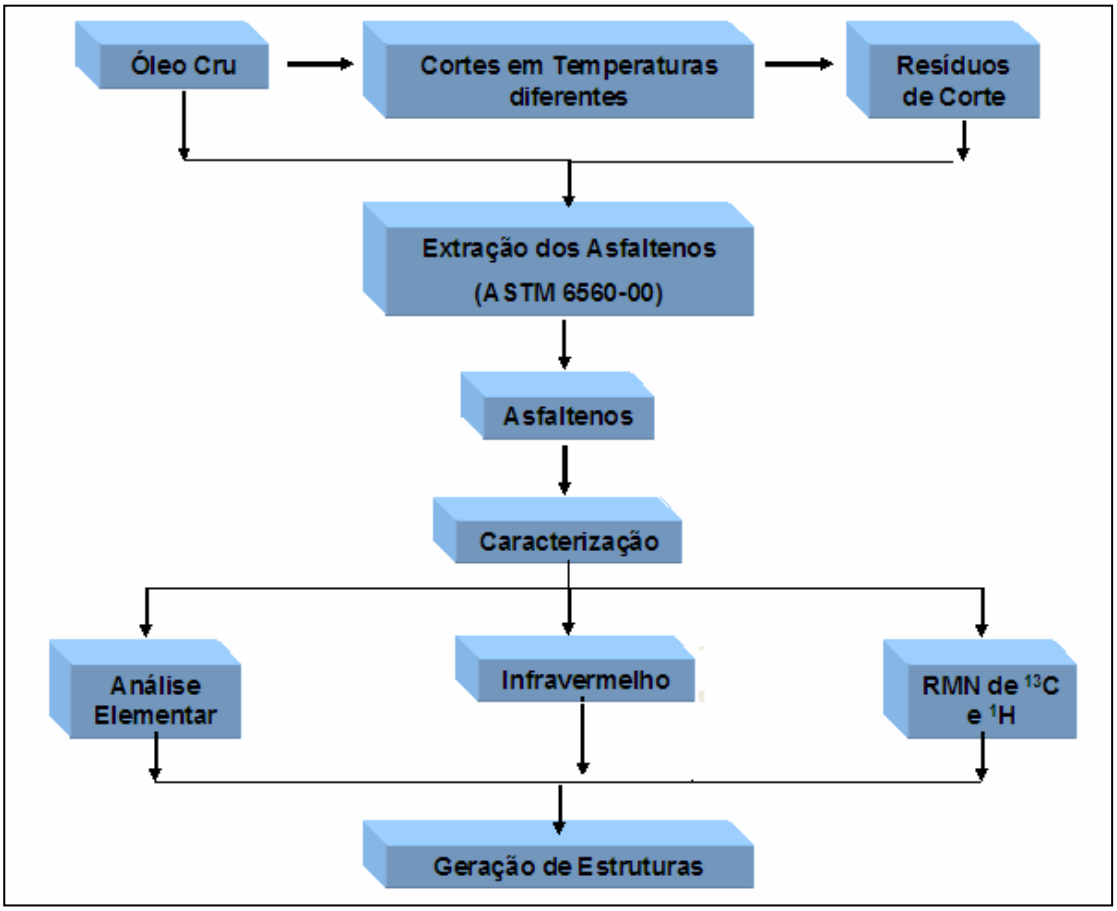


Figura 4.1 – Esquema simplificado das etapas utilizadas nesta dissertação.

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1) Corte

O corte é uma prática recomendada quando se quer quantificar asfaltenos em amostras de petróleo com rendimento de leves acima de 20%. No laboratório a temperatura de corte se refere a temperatura de fundo (conforme procedimento e recomendações fornecidas na página 47), já que não existe nenhuma norma técnica específica para este procedimento. É importante frisar que na indústria o termo temperatura de corte, diferentemente do que utilizado nesta dissertação, se refere à temperatura de topo.

Este procedimento trata-se de uma destilação simples, somente com aparelhagem levemente diferenciada, devido ao termômetro ser colocado em um balão com poço, determinando a temperatura de fundo e não do topo (vapor); e a presença do dedo frio contendo mistura de gelo seco e acetona, de forma a garantir o recolhimento dos leves, impedir perdas e permitir o fechamento do balanço de massas de todo o processo, conforme mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Esquema do processo de corte.

A temperatura padrão de fundo, utilizada para este procedimento no laboratório, é de 260ºC.

Como o procedimento de corte favorece a quantificação de asfaltenos em amostras com baixo teor de asfaltenos, este procedimento também pode ser utilizado em amostras caracterizadas por alta fluidez e/ou coloração muito clara.

Os cortes, realizados nesta dissertação, foram conduzidos sempre a partir do petróleo cru para cada nova temperatura ou experiência, de forma similar ao procedimento padrão, sendo alteradas somente as temperaturas de fundo a fim de possibilitar a execução do objetivo desta dissertação.

As temperaturas de cada corte foram escolhidas com base na faixa de destilação do petróleo encontradas na literatura (*Abadie*, 2003).

Tabela 5.1 - Temperaturas de corte.

Temperaturas de Corte (ºC)
270
300
320
390
420

Os resíduos provenientes do corte foram calculados com base nas equações apresentadas na Figura 5.2 e posteriormente utilizados na extração e determinação de teor dos asfaltenos de cada amostra.

Resíduo (g) = Balão com resíduo - Conjunto (balão de destilação vazio + anéis de rashing)
Recuperado (g) = Balão com leves - Balão de recolhimento vazio
Perda (g) = massa da amostra - (Resíduo + recuperado)

% Resíduo = (Resíduo * 100) / massa da amostra
% Recuperado = (Recuperado * 100) / massa da amostra
% Perda = (Perda * 100) / massa da amostra

Figura 5.2 - Equações utilizadas nos resultados de corte.

5.1.1) Procedimento do Corte

- Pesar um balão de 500mL (balão de destilação), com poço para termômetro ou com duas bocas, devidamente limpo, em balança semianalítica;
- Adicionar ao balão de destilação, que irá ser aquecido, cerca de 5 anéis de Rashing, e pesar este novo conjunto;
- Fluir e homogeneizar bem a amostra antes de tomar a alíquota a ser pesada;
- Adicionar a este conjunto 150mL de amostra, e determinar a massa do conjunto (balão + anéis de Rashing + amostra) com precisão de 0,1g;
- Adaptar o termômetro ao balão, ajustando sua altura de forma que o bulbo fique o mais próximo possível do fundo do balão, no caso de balão sem poço;
- Pesar o balão de recolhimento dos leves;
- Montar toda a vidraria necessária para o processo de corte conforme mostrado na Figura 5.1, constando de balão de destilação colocado em manta sobre a alavanca (Big Jack), conexões, condensador, balão de recuperado e dedo frio;
- Colocar fita teflon em todas as juntas e conferir ajuste;
- Colocar no dedo frio, uma mistura de gelo seco e acetona para garantir que não haja perda de leves;
- Colocar o balão de recuperado dentro de um recipiente com gelo, pelo mesmo motivo dado anteriormente;
- Aquecer o balão de destilação lentamente em manta, tomando o cuidado de evitar que o óleo espume e projete;
- Prosseguir a destilação até que a temperatura de corte desejada seja atingida;
- Interromper a destilação neste momento, abaixar o Big Jack, de forma a impedir o contato entre o balão de destilação e a manta quente, sem desconectar o sistema;

- Deixar o balão de destilação e todo o sistema esfriar até a temperatura ambiente e então iniciar o desmonte do sistema tomando o cuidado que nada seja perdido;
- Determinar a massa do balão do resíduo (balão de destilação que foi aquecido e perdeu os leves) e a massa do balão de recuperado (que contêm os leves) em balança semi-analítica;
- Transferir o resíduo de corte obtido ao final no balão de destilação para um frasco âmbar e guardar para posterior procedimento de extração e determinação do teor de asfaltenos.

Observação Experimental: A presença de água no petróleo pode causar projeções da amostra durante o procedimento de destilação, o que torna necessário um maior controle da temperatura e um aquecimento gradual e lento.

Caso haja projeções o procedimento deve ser abortado e conduzido novamente deste o início com nova amostra original.

5.2) Extração de asfaltenos

A extração dos asfaltenos foi realizada seguindo a norma baseada na ASTM 6560-00 segundo ensaio padronizado pelo Institute of Petroleum of London – (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol.1 IP 143).

A norma ASTM 6560-00 descreve a metodologia usada para extrair e quantificar essa fração pesada em petróleos e em resíduos atmosféricos ou de vácuo. A extração descrita no método utiliza um extrator especifico que foi confeccionado conforme mencionado no método.

Um esquema das etapas do método de extração é mostrado na Figura 5.3 baseado no método utilizado.

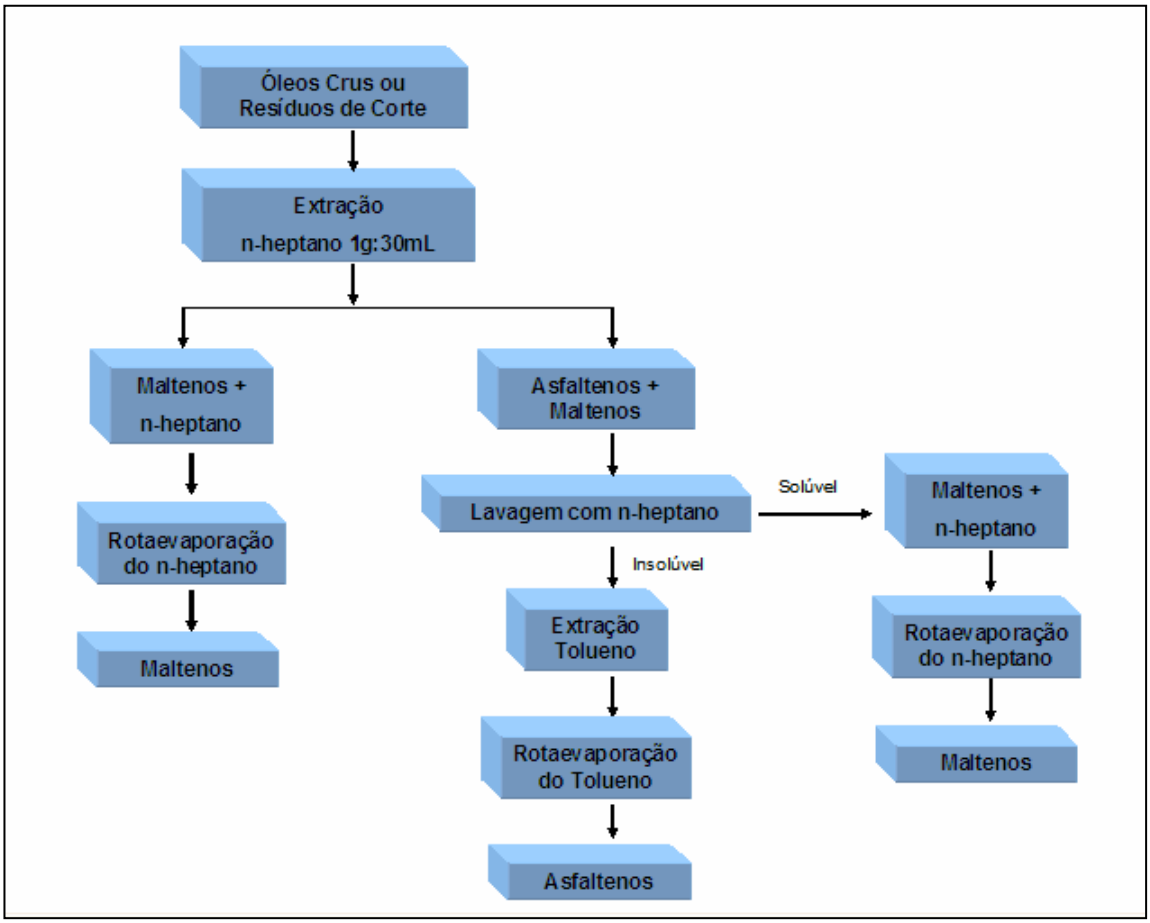


Figura 5.3 – Esquema do Método ASTM 6560-00 de extração e quantificação do Teor de Asfaltenos.

A extração e a determinação do teor de asfaltenos foram realizadas nos dois óleos crus e nos resíduos de corte de cada petróleo resultando-se assim em 12 amostras de asfaltenos.

Os solventes utilizados foram n-heptano P.A. – 99,5% e tolueno P.A. sendo utilizados diretamente como recebidos.

Os resíduos dos solventes, obtidos após o procedimento de extração, foram recolhidos separadamente e recuperados por rotaevaporação, reduzindo a carga de efluentes a serem descartados e propiciando o reaproveitamento destes com minimização de recursos. Os solventes recuperados foram encaminhados para análise cromatográfica a fim de confirmar seu grau de pureza. Caso mantido as características do solvente conforme padrão do fornecedor, os solventes eram reutilizados nos processos de extração.

Toda a vidraria utilizada foi lavada inicialmente com tolueno, seguida de água com detergente comum para limpeza e rinsadas com acetona, sendo posteriormente seca em estufa a 80ºC.

5.2.1) Procedimento de Extração de Asfaltenos

- Levar balão de fundo chato limpo a peso constante em balança ao 0,1mg;
- Homogeneizar a amostra a ser pesada. Caso a mesma seja viscosa, colocar a amostra na estufa a 80 ± 5ºC, para obter uma boa homogeneização da mesma para proceder a pesagem;
- Pesar a amostra no balão de fundo chato;
- Adicionar o n-heptano P.A. na razão de 30 mL para 1 g de amostra,conforme a Tabela 5.2;

Tabela 5.2 - Relação Peso da amostra x Volume de n-heptano.

Teores de Asfaltenos (%m/m)	Peso da Amostra (g)	Volume do Balão para alíquota (mL)	Volume de n-Heptano (mL)
< 0,5	10 ± 2	1000	300 ± 60
0,5 a 2,0	8 ± 2	500	240 ± 60
2,0 a 5,0	4 ± 1	250	120 ± 30
5,0 a 10,0	2 ± 0,5	125	60 ± 15
10,0 a 25,0	0,8 ± 0,2	125	25 – 30
> 25,0	0,5 ± 0,2	125	25

- Adicionar cerca de 3 pérolas de vidro ao balão para evitar projeção do líquido com o aquecimento;
- Adaptar o balão ao condensador e aquecer o suficiente até que o líquido entre em ebulição (Figura 5.4). Ao se perceber o gotejamento de solvente retornando ao balão, manter o refluxo por 60 minutos nesta temperatura;

Figura 5.4 – Etapa de refluxo com n-heptano.

- Interromper o aquecimento, resfriar até temperatura ambiente e, então, desconectar o sistema e tampar o balão;
- Manter o balão tampado e ao abrigo da luz por um período de 90 a 150 minutos, contados a partir do término do refluxo;
- Dobrar um papel de filtro (especificamente marca Whatman nº42), e filtrar a mistura contida no balão a vácuo (Figura 5.5). Realizar uma lavagem final do precipitado com n-heptano;

Figura 5.5 – Etapa de Filtração a vácuo.

- Guardar este balão original fechado para posterior utilização;
- Transferir o papel de filtro dobrado para o conjunto extrator;
- Adicionar 100mL de n-heptano num balão de fundo chato novo e limpo, e conectar ao conjunto extrator/condensador.
- Aquecer o sistema até refluxo e observar o gotejamento do solvente sobre o papel contido no extrator;
- Manter o refluxo até que o solvente goteje incolor na saída do extrator, desligar o sistema e esperar esfriar;
- Trocar este balão da segunda extração com n-heptano pelo balão original e adicionar 60 mL de Tolueno. Proceder a um novo refluxo até que todo asfalteno contido no papel tenha sido extraído (gotejamento incolor) (Figura 5.6);

Figura 5.6 – Etapa de Lavagem com tolueno.

- Aguardar o resfriamento do conjunto até a temperatura ambiente e transferir o balão (tolueno + asfalteno) para o rotaevaporador;
- Rotaevaporar o solvente totalmente sob vácuo utilizando banho de aquecimento a 80ºC ± 5ºC (Figura 5.7);

Figura 5.7 – Etapa de rotaevaporação do tolueno.

- Conduzir o balão à estufa por 30 minutos à 110ºC ± 5C;
- Retirar o mesmo da estufa e deixar esfriar em dessecador sem dessecante por 30 minutos;
- Pesar o balão contendo asfalteno e proceder a novo aquecimento em estufa como anteriormente citado;
- Repetir essas etapas de modo a garantir que o balão seja levado a peso constante, com variação máxima permissível de 0,2mg;
- O sólido obtido é considerado asfaltenos (Figura 5.8) e é retirado dos balões e armazenado em frascos de vidro âmbar para posteriores análises de caracterização.

Figura 5.8 – Ilustração de Asfaltenos obtidos.

Observação: O valor pesado de amostra original tem uma relação mínima exigida pela norma segundo faixas descritas na Tabela 5.2. Caso o resultado de teor seja fora da faixa obtida, nova análise deve ser conduzida dentro dos padrões exigidos pela norma.

5.3) Análise Elementar

A análise elementar foi realizada pelo CENPES para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de asfaltenos para os petróleos **A** e **B**. O equipamento utilizado foi um analisador modelo Flash EA – 1112 series, da marca Thermo Electron Corporation nas seguintes condições:

- Gás de arraste: He – 130ml/mim, ultrapuro (5.0);
- Gás de queima: O_2 – 300ml/mim, ultrapuro (6.0);
- Temperatura do reator: 900ºC;
- Tempo de corrida: 420 segundos;
- Calibração: Acetanilida e Antropina.

5.4) Infravermelho

As análises de infravermelho dos asfaltenos foram realizadas pelo CENPES em espectrofotômetro com Transformada de Fourier da marca Thermo Electron Corporation, modelo Nicolet 6700 FT-IV.

Os espectros de absorção no IV foram obtidos preparando-se a amostra pela técnica de filme em cristal de ZnSe . Cada filme foi analisado na faixa de onda de 4.000 a 400 cm^{-1}.

5.5) Fluorescência de Raios-X

As análises de fluorescência de raios-X dos asfaltenos foram realizadas pelo Laboratório Green Tec da Escola de Química da UFRJ, em espectrômetro de Raios-X da marca Bruker AXS, modelo S_4 explorer.

Os resultados foram obtidos a partir das amostras em pó, utilizando-se ácido bórico.

5.6) RMN de ^{1}H e de ^{13}C

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C foram realizadas pelo CENPES no espectrômetro de marca Varian modelo INOVA 300 conforme as condições descritas nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 - Condições de análise para o RMN de ^{1}H.

RMN ^{1}H	
Freqüência	200,0 MHz
Janela Espectral	4000Hz
Tempo de Aquisição	4,0s
Intervalo entre pulsos	1,0s
Pulso	45° (6.9 μs)
Número de transientes	512
Concentração	5% em Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) : tetracloroetileno C_2Cl_4 (1:1)
Referência	$CHCl_3$ (7,2ppm)
Processamento	Linebroadening (1b) de 0,3Hz

Tabela 5.4 - Condições de análise para o RMN de ^{13} C.

RMN ^{13}C	
Freqüência	50,3MHz
Janela Espectral	12580 Hz
Tempo de Aquisição	1,3 s
Intervalo entre pulsos	10s
Pulso	90° (18 μs)
Intervalo entre pulsos	10 s
Núcleo Desacoplado	^{1}H
Modo do desacoplador	GATED
Número de transientes	21000
Concentração	40% em $CDCl_3$contendo 0,05M acetilacetonatode Cu
Referência Interna	sinal de $CDCl_3$ a 77 ppm
Processamento	Linebroadening (1b) de 5,0Hz

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1) Características dos petróleos utilizados

Neste trabalho foram utilizados dois petróleos fornecidos pela PETROBRAS, denominados Petróleo **A** e Petróleo **B**. Juntamente com estes petróleos, foram fornecidas algumas de suas características físico-químicas como composição química, viscosidade e teor de água, apresentadas nas tabelas de 6.1 a 6.3. Deve-se ressaltar que essas informações foram repassadas pelo fornecedor e estão apresentadas da forma que foram encaminhadas, em alguns casos, sem o erro das análises.

Tabela 6.1 – Composição química dos petróleos **A** e **B**.

SARA (%m/m)	Petróleo A	Petróleo B
Saturados	40,2	44,9
Aromáticos	32,2	29,0
Resinas	24,3	23,5
Asfaltenos	3,2	2,6

Verifica-se que os petróleos apresentam características diferenciadas principalmente quanto ao teor de asfaltenos, estando as demais frações dentro de um nível menor que 10%. Quando comparado com o petróleo **A**, o petróleo **B** apresenta uma menor quantidade de aromáticos, resinas e asfaltenos e uma maior quantidade de saturados.

Tabela 6.2 – Viscosidade dos petróleos A e **B** em função da temperatura.

Temperatura (ºC)	Viscosidade (cP)	
	Petróleo A	Petróleo B
30	193,0	1847,4
40	160,0	1324,1
60	61,0	310,0

Na Tabela 6.2, pode ser confirmada outra diferença existente entre os dois petróleos utilizados em relação à viscosidade dos mesmos. Observa-se que o petróleo **B** é praticamente dez vezes mais viscoso que o petróleo **A** na temperatura ambiente e que essa relação vai diminuindo ao longo das determinações em temperaturas mais elevadas. Outra característica a ser ressaltada é a queda na viscosidade, observada à medida que a temperatura aumenta, fato este coerente com os conceitos sobre o assunto.

Na Tabela 6.3, percebe-se mais uma característica distinta dos dois petróleos que é o teor de água, que é bastante importante para determinar os tratamentos que cada um terá que ter em seus processos de refino.

Tabela 6.3 – Teor de água dos petróleos A e B determinado por Karl Fischer (ASTM D4377-00).

Karl Fischer	Petróleo A	Petróleo B
Teor de água (%)	0,82 ± 0.05	12,65 ± 0.20

Verifica-se que o petróleo B apresenta um teor de água muito maior que o petróleo A, podendo assim ser considerado como uma emulsão e necessitando de cuidados especiais em seu pré-tratamento para o posterior refino.

6.2) Corte

Como o objetivo principal deste trabalho é verificar a influência da temperatura sobre a fração asfaltênica, cortes foram realizados em 5 temperaturas diferentes nos dois petróleos, partindo do petróleo cru como matéria prima para cada nova temperatura, determinada conforme explicação dada na metodologia. Com isso, obteve-se 10 resíduos de corte (5 resíduos do petróleo **A** e 5 resíduos do petróleo **B**), obtidos nas mesmas temperaturas, os quais foram posteriormente tratados, para a avaliação de seus asfaltenos.

Todos os cortes foram realizados em duplicata, logo o valor referente ao resíduo (% m/m) apresentado na Tabela 6.4 é a média dos resultados. É importante ressaltar que o erro máximo entre as duplicatas destes cortes foi de 10% (como pode ser confirmado no anexo A.1) e, por isso, este será o valor a

ser considerado para as discussões de comparação entre resultados. Outra observação a ser ressaltada é que os cortes foram realizados à pressão atmosférica sendo denominados Resíduos de Temperatura de Corte X (RTCX).

Tabela 6.4 – Valores dos Resultados de (%mm) dos Resíduos de Corte obtidos a partir dos petróleos **A** e **B**.

Temperatura do Corte (ºC)	Resíduo (% m/m)	
	Petróleo A	Petróleo B
270	90,60 ± 1,08	84,35 ± 0,24
300	89,45 ± 0,11	83,88 ± 0,17
320	86,39 ± 0,53	83,55 ± 0,18
390	76,59 ± 1,09	72,75 ± 0,42
420	59,21 ± 5,67	63,76 ± 3,15

Com base nos resultados da tabela 6.4, verifica-se que com o aumento da temperatura do corte há uma diminuição no valor do resíduo de corte. Essa diminuição é coerente e pode ser justificada pelo aumento na retirada dos leves conforme ocorre um aumento na temperatura do corte (Figura 6.1).

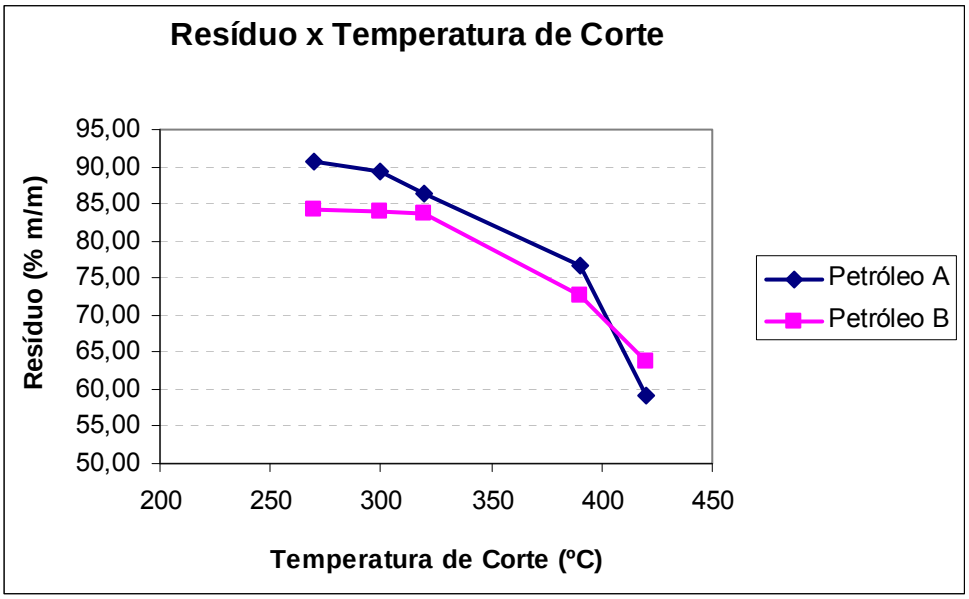


Figura 6.1 – Gráfico para os resultados dos cortes dos petróleos **A** e **B**.

É importante observar que até a temperatura de 320ºC não houve variação significativa na % de resíduo tanto para petróleo **A** quanto para **B**. Entretanto, a partir desta temperatura, nota-se uma diminuição considerável na % de resíduo dos dois petróleos, sendo mais acentuada no petróleo **A**.

Esse experimento é um dos mais importantes e relevantes para as conclusões dos objetivos da tese, pois é com base nos resultados de caracterização dos asfaltenos obtidos de cada resíduo de corte que se discutirá a possível influência desse procedimento frente a mudanças que possam ser detectadas nos petróleos.

Supondo que a temperatura utilizada nestes procedimentos cause influência na quantidade obtida de fração asfaltênica, deve-se esperar uma mudança significativa nos teores dessa fração em cada resíduo de corte.

6.3) Teor de Asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos com base na ASTM 6560-00 dos óleos crus e dos resíduos provenientes dos cortes, totalizando assim 12 asfaltenos (6 de cada petróleo) determinados em duplicata e com erro máximo inferior a 10%.

Os asfaltenos foram intitulados conforme mostra a Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Códigos de identificação dos diferentes asfaltenos obtidos nos procedimentos de corte dos petróleos **A** e **B**.

Petróleo	**Amostra**	**Código de Identificação dos asfaltenos**
Petróleo A	Óleo crú	ALOC
	Resíduo de Corte 270º	ALRC1
	Resíduo de Corte 300º	ALRC2
	Resíduo de Corte 320º	ALRC3
	Resíduo de Corte 390º	ALRC4
	Resíduo de Corte 420º	ALRC5
Petróleo B	Óleo crú	ABOC
	Resíduo de Corte 270º	ABRC1
	Resíduo de Corte 300º	ABRC2
	Resíduo de Corte 320º	ABRC3
	Resíduo de Corte 390º	ABRC4
	Resíduo de Corte 420º	ABRC5

Inicialmente, os resultados dos teores dos asfaltenos estudados para cada petróleo serão discutidos individualmente. Ao final destes, as conclusões serão comparadas numa busca por possíveis similaridades.

Na Tabela 6.6 estão apresentados os teores dos asfaltenos obtidos a partir do petróleo **A** cru e seus respectivos resíduos de temperatura de corte.

Tabela 6.6 – Teores Médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo **A**.

Asfaltenos	Teor Médio (M) (%)	Rendimento do Residuo de Corte (%)	Teor Médio Corrigido (%)	Intervalo de confiança (%)	Erro (%)
ALOC (óleo cru)	2,84	0,00	2,84	0,00	0,06
ALRC1 (corte à 270ºC)	3,29	90,60	2,98	0,13	3,88
ALRC2 (corte à 300ºC)	3,46	89,45	3,09	0,03	0,85
ALRC3 (corte à 320ºC)	3,47	86,39	2,99	0,24	7,07
ALRC4 (corte à 390ºC)	3,73	76,59	2,85	0,09	2,37
ALRC5 (corte à 420ºC)	7,04	59,21	4,17	0,25	3,62

Na Tabela 6.6, o teor médio é obtido através da média dos resultados experimentais das duplicatas feitas diretamente nas amostras. O teor médio corrigido é calculado levando em consideração a perda dos leves, representada pelo rendimento do corte. Isso quer dizer que ele se remete ao teor da amostra original.

Comparando-se os teores médios obtidos para cada amostra, podemos perceber três pontos de mudança significativa, onde o teor médio apresenta diferença superior à diferença máxima assumida de 10% entre as amostras. A primeira na temperatura de corte inicial, a segunda no corte em 390ºC e a terceira no corte em 420ºC.

Com base nesses resultados, pode-se a princípio imaginar que o procedimento de corte gerou modificação na quantidade de asfalteno obtida, nesses pontos ressaltados. Só que o aumento no teor de asfalteno é coerente, até certo ponto, pois, ao se proceder ao corte, reduzem-se os leves e concentram-se os pesados, diminuindo a massa total da amostra analisada e, conseqüentemente, aumentando o valor do teor obtido. Então, para se fazer uma estimativa da influência da temperatura de corte no teor de asfaltenos das amostras, é mais adequado se comparar os resultados dos teores corrigidos.

Comparando-se os resultados de teor médio corrigido apresentado na Tabela 6.6, observa-se que somente quando se procede ao corte na temperatura de 420ºC é que o teor de asfaltenos sofre uma mudança significativa. Este aumento considerável deve ser decorrente de modificações

em moléculas do óleo que com a temperatura sofrem modificações aumentando assim o teor da fração asfaltênica.

A Figura 6.2 mostra a evolução dos teores dos asfaltenos do petróleo **A** ao longo do aumento da temperatura de corte e a relação entre o teor médio e o teor médio corrigido, confirmando o fato dito anteriormente.

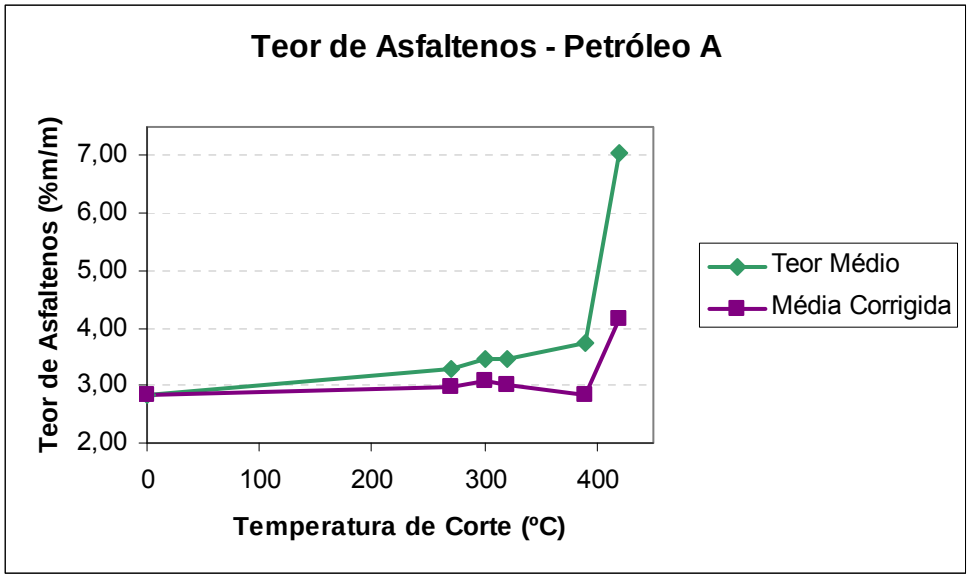


Figura 6.2 – Valores dos teores médio e médio corrigido dos asfaltenos do petróleo **A**.

Os resultados dos teores dos asfaltenos obtidos a partir do petróleo **B** cru e seus respectivos resíduos de temperatura de corte estão apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Teores Médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo **B**.

Asfaltenos	Teor Médio (M) (%)	Rendimento do Residuo de Corte (%)	Teor Médio Corrigido (%)	Intervalo de confiança (%)	Erro (%)
ABOC (óleo cru)	2,19	0,00	2,19	0,11	5,03
ABRC1 (corte à 270ºC)	2,55	84,22	2,15	0,14	5,38
ABRC2 (corte à 300ºC)	3,07	83,88	2,57	0,01	0,32
ABRC3 (corte à 320ºC)	2,73	83,55	2,28	0,07	2,52
ABRC4 (corte à 390ºC)	3,54	72,75	2,58	0,12	3,32
ABRC5 (corte à 420ºC)	5,09	63,76	3,24	0,01	0,19

Comparando-se os teores médios obtidos para cada amostra do petróleo **B,** podemos perceber quatro pontos de mudança significativa, no qual

o teor médio apresenta diferença superior à diferença máxima permitida de 10% entre as amostras. A primeira na temperatura de corte inicial, a segunda no corte em 300ºC, a terceira no corte em 390ºC e a quarta no corte em 420ºC, o que quer dizer que, para este petróleo, praticamente em todas as temperaturas observa-se modificação nos valores dos teores.

Para os teores corrigidos são observados dois pontos de mudança nas temperaturas de corte de 300ºC e 420ºC. Nesses pontos pode-se perceber mudança significativa nos teores de asfaltenos das amostras.

Na Figura 6.3, confirma-se a evolução do teor dos asfaltenos ao longo do aumento da temperatura de corte e a relação entre o teor médio e o teor médio corrigido conforme descrito anteriormente.

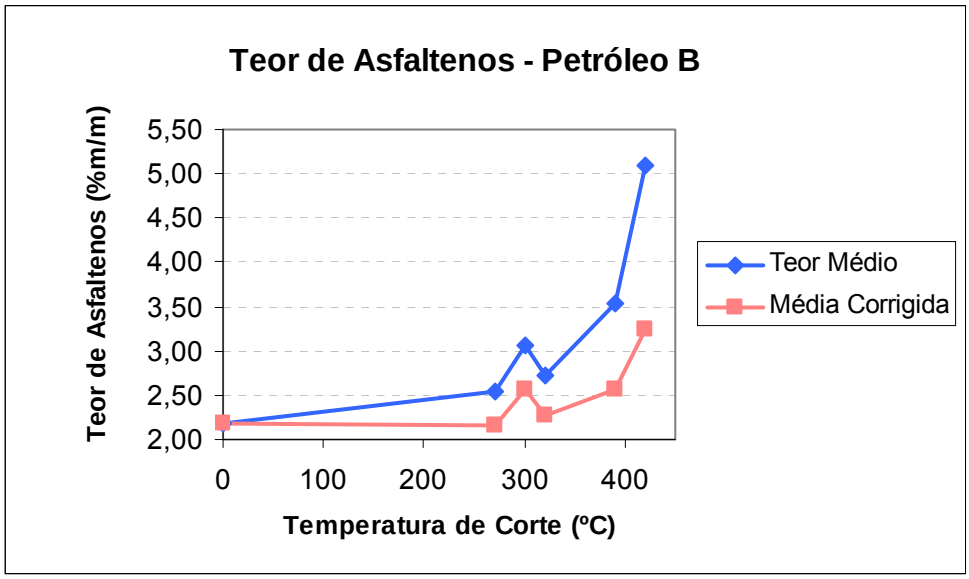


Figura 6.3 – Valores dos teores médio e médio corrigido dos asfaltenos do petróleo **B**.

Comparando-se agora os resultados dos dois petróleos, confirma-se a diferença existente entre eles e percebe-se que a mesma é bastante significativa.

Como estas informações ainda não são suficientes para se proceder a uma caracterização química destas amostras, torna-se, portanto, necessário o uso de outros métodos de caracterização que permitam a visualização das possíveis diferenças estruturais existentes em cada um desses asfaltenos. Os

resultados completos dos teores para os dois petróleos encontra-se no anexo A.2.

6.4) Caracterização de Asfaltenos

6.4.1) Análise Elementar

Na análise elementar primeiramente foram determinadas as % em m/m de **C, H** e **N** de cada amostra de asfalteno para os dois petróleos. O teor de enxofre e o de oxigênio, por não causarem prejuízo nas conclusões do trabalho e pela impossibilidade da realização dessas análises em tempo hábil, foram agrupados e calculados como mostrado na equação 6.1.

$$\textit{Teor de S + O} = 100 - (C + H + N)$$

Equação 6.1 – Cálculo da % de (S +O) para os asfaltenos dos petróleos **A** e **B**.

Os resultados obtidos da análise elementar para cada asfalteno obtido do petróleo e RTC's estão apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9. Deve-se ressaltar que a razão entre a quantidade de Carbono e Hidrogênio (**C/H**) dos petróleos **A** e **B** indica que os seus asfaltenos apresentam valores característicos de frações pesadas, uma vez que estão bem próximas de 1 e que seus teores de **N, S** e **O** são consideráveis (Speight, 1994; Teixeira *et al*, 1997; Miller *et al*, 1998; Thomas, 2001).

Tabela 6.8 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo **A** e de seus resíduos de temperatura de corte.

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S + O (%m/m)	Relação C/H
ALOC (óleo cru)	87,00 ± 0,68	7,91 ± 0,12	1,92 ± 0,05	3,18 ± 0,74	0,92
ALRC1 (corte à 270ºC)	86,66 ± 0,15	7,72 ± 0,08	1,92 ±0,08	3,70 ± 0,30	0,94
ALRC2 (corte à 300ºC)	87,31 ± 0,14	7,83 ± 0,06	1,97 ± 0,01	2,89 ± 0,21	0,93
ALRC3 (corte à 320ºC)	88,10 ± 0,77	7,88 ± 0,10	2,00 ± 0,02	2,02 ± 0,89	0,93
ALRC4 (corte à 390ºC)	87,38 ± 0,15	7,58 ± 0,01	1,97 ± 0,08	3,07 ± 0,08	0,96
ALRC5 (corte à 420ºC)	87,20 ± 0,03	6,54 ± 0,3	2,21 ± 0,02	4,06 ± 0,02	1,11

Na tabela 6.8, verifica-se que os teores de **C, H, N, S** e **O** do petróleo **A**. Pode-se concluir que o aumento na temperatura de corte não acarretou em variação significativa nesses valores à exceção da última temperatura em

420ºC, na qual houve manutenção da quantidade de carbono, diminuição da quantidade de hidrogênio e aumento das quantidades dos heteroátomos, o que pode ser decorrente de oxidação[1] de moléculas presentes na fração asfaltênica. Essas variações podem ser observadas nas Figuras 6.4 e 6.5 que foram separadas para facilitar a visualização, devido às diferenças de escala.

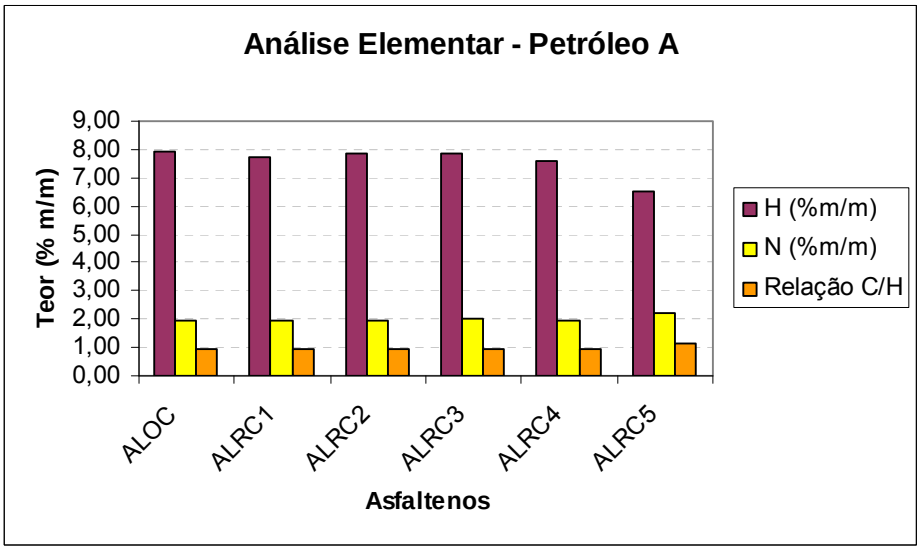


Figura 6.4 – Valores dos Teores de **H**, **N** e relação **C/H** dos asfaltenos do petróleo **A**.

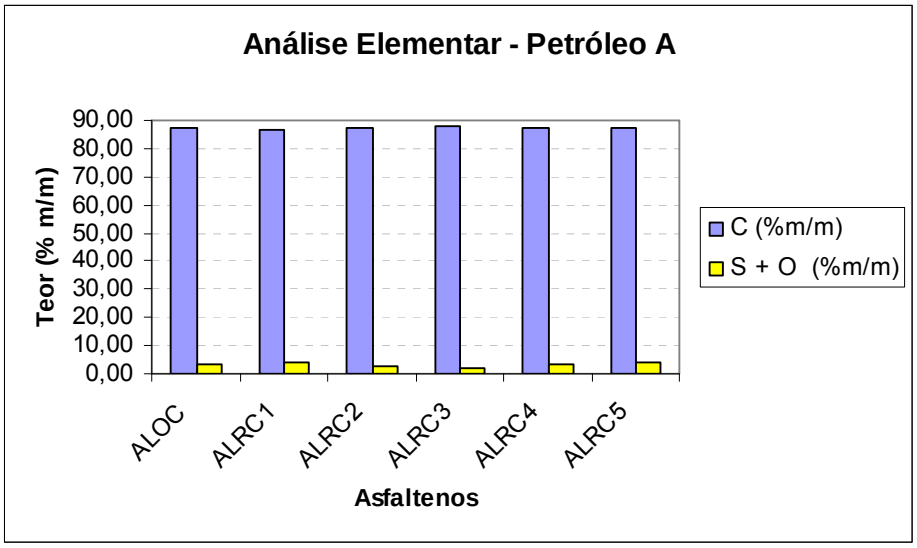


Figura 6.5 – Valores dos Teores de **C** e (**S+O**) dos asfaltenos do petróleo **A**.

[1] Oxidação é um termo utilizado para modificações em substâncias provocadas pela perda de hidrogênio e/ou ganho de oxigênio. Pode também ser definida como combinar com oxigênio; retirar (hidrogênio) de uma substância; retirar elétrons de um íon ou de uma molécula.

A tabela 6.9 mostra os resultados de análise elementar dos asfaltenos do petróleo **B** obtidos em laboratório externo ao CENPES. A primeira coisa que chama a atenção são os valores baixos para % de carbono e hidrogênio. Apesar destes baixos valores, a correlação **C/H** permanece dentro da faixa indicativa para asfalteno.

Uma segunda observação importante é que, considerando-se os valores reais obtidos para a análise, pode-se dizer que modificações significativas são visualizadas em praticamente todos os elementos, em quase todas as temperaturas. A exceção ocorre nas temperaturas de corte de 270ºC e 390ºC, tendo-se como padrão de comparação os resultados de análise elementar para o asfalteno do petróleo cru **B**.

Tabela 6.9 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo **B** e de seus resíduos de temperatura de corte.

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S + O (%m/m)	Relação C/H
ABOC (óleo cru)	74,77 ± 0,23	6,96 ± 0,01	1,61 ± 0,03	16,68 ± 0,26	0,90
ABRC1 (corte à 270ºC)	71,26 ± 0,11	6,63 ± 0,01	1,51 ± 0,06	20,61 ± 0,04	0,90
ABRC2 (corte à 300ºC)	63,23 ± 0,11	5,80 ± 0,07	1,3 ± 0,14	29,68 ± ,04	0,91
ABRC3 (corte à 320ºC)	55,01 ± 0,07	5,20 ± 0,06	1,20 ±0,01	38,60 ± 0,01	0,88
ABRC4 (corte à 390ºC)	75,95 ± 0,08	6,51 ± 0,03	1,65 ± 0,05	15,90 ± 0,06	0,97
ABRC5 (corte à 420ºC)	65,00 ± 0,44	5,30 ± 0,02	1,50 ±0,01	27,21 ± 0,47	1,04

Para confirmar os resultados obtidos nesta análise, resolveu-se realizar novamente a análise elementar em outro laboratório externo de análise, (USP) quantificando separadamente o S e calculando o teor de O através da Equação 6.2.

$$\textit{Teor de } O = 100 - (C + H + N + S)$$

Equação 6.2 – Cálculo da % de **O** para os asfaltenos do petróleo **B.**

Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Análise elementar dos asfaltenos obtidos do petróleo **B** e de seus resíduos de temperatura de corte conduzida na USP.

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S (%m/m)	O (%m/m)	Relação C/H
ABOC (óleo cru)	73,68 ± 0,12	6,89 ± 0,12	1,54 ± 0,08	0,92 ± 0,07	16,98 ± 0,20	0,89
ABRC1 (corte à 270ºC)	71,10 ± 0,17	6,80 ± 0,11	1,54 ± 0,08	0,90 ± 0,03	19,68 ± 0,14	0,87
ABRC2 (corte à 300ºC)	63,42 ± 0,19	5,96 ± 0,10	1,42 ± 0,15	0,78 ± 0,01	28,44 ± 0,15	0,89
ABRC3 (corte à 320ºC)	58,61 ± 0,18	5,68 ± 0,09	1,34 ± 0,15	0,74 ± 0,01	33,74 ± 0,23	0,86
ABRC4 (corte à 390ºC)	75,77 ± 0,08	6,56 ± 0,11	1,78 ± 0,07	0,92 ± 0,01	14,99 ± 0,15	0,96
ABRC5 (corte à 420ºC)	67,00 ± 0,14	5,51 ± 0,11	1,68 ± 0,07	0,73 ± 0,01	25,10 ± 0,05	1,01

Como podem ser observados na Tabela 6.10, os valores de percentual de **C** e **H** continuaram baixos e sendo similares aos observados no laboratório do CENPES. Os resultados de **S** foram baixos, porém considerados normais devido a procedência do petróleo. A grande diferença observada resultou no alto teor de oxigênio, que pode ser um resultado questionável visto que o teor de oxigênio é calculado pela equação 6.2 através de balanço de massa. Devido a este alto valor de oxigênio, resolveu-se avaliar a possível presença de outros componentes que pudessem explicar este alto valor

Uma explicação para este fato é a presença neste petróleo de metais e/ou halogênios, como por exemplo, Ni, V ,Sr, Ca, K, Na, Cl, entre outros, que não são queimados pela técnica utilizada para a quantificação da C,H,N, porém são computados para o resultado final dado em porcentagem de amostra total pesada.

Com a técnica de fluorescência de Raios-X, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 6.11. que confirmaram a presença de metais e halogênios nas amostras de asfaltenos.

Tabela 6.11 – Análise elementar dos asfaltenos do petróleo **B** e seus resíduos de temperatura de corte com a quantificação dos metais e halogênios pela fluorescência de raios-X.

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S (%m/m)	O + Metais + Halogênios (%m/m)	Metais + Halogênios (%m/m)	O (%m/m)	Relação C/H
ABOC (óleo cru)	73,68 ± 0,12	6,89 ± 0,12	1,54 ± 0,08	0,92 ± 0,07	16,98 ± 0,20	14,09± 0,04	2,90 ± 0,14	0,89
ABRC1 (corte à 270ºC)	71,10 ± 0,17	6,80 ± 0,11	1,54 ± 0,08	0,90 ± 0,03	19,68 ± 0,14	16,50 ± 0,15	3,19 ± 0,28	0,87
ABRC2 (corte à 300ºC)	63,42 ± 0,19	5,96 ± 0,10	1,42 ± 0,15	0,78 ± 0,01	28,44 ± 0,15	20,77 ± 0,11	7,67 ± 0,04	0,89
ABRC3 (corte à 320ºC)	58,61 ± 0,18	5,68 ± 0,09	1,34 ± 0,15	0,74 ± 0,01	33,74 ± 0,23	25,80 ± 0,41	7,94 ± 0,19	0,86
ABRC4 (corte à 390ºC)	75,77 ± 0,08	6,56 ± 0,11	1,78 ± 0,07	0,92 ± 0,01	14,99 ± 0,15	12,93 ± 0,24	2,06 ± 0,39	0,96
ABRC5 (corte à 420ºC)	67,00 ± 0,14	5,51 ± 0,11	1,68 ± 0,07	0,73 ± 0,01	25,10 ± 0,05	19,35 ± 0,43	5,75 ± 0,38	1,01

Recalculando-se os percentuais de C e H excluindo-se as contribuições dos metais e halogênios, foram obtidos valores bem mais coerentes para as frações asfaltênicas. Os teores corrigidos de C e H para a fração asfaltênica se encontram na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 – Análise elementar dos asfaltenos do petróleo B e seus resíduos de temperatura de corte com a correção dos teores de C e H.

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S (%m/m)	O (%m/m)	Relação C/H
ABOC (óleo cru)	85,74 ± 0,12	8,02 ± 0,12	1,54 ± 0,08	0,92 ± 0,07	2,90 ± 0,14	0,89
ABRC1 (corte à 270ºC)	85,06 ± 0,17	8,13 ± 0,11	1,54 ± 0,08	0,90 ± 0,03	3,19 ± 0,28	0,87
ABRC2 (corte à 300ºC)	79,98 ± 0,19	7,52 ± 0,10	1,42 ± 0,15	0,78 ± 0,01	7,67 ± 0,04	0,89
ABRC3 (corte à 320ºC)	78,65 ± 0,18	7,63 ± 0,09	1,34 ± 0,15	0,74 ± 0,01	7,94 ± 0,19	0,86
ABRC4 (corte à 390ºC)	86,89 ± 0,08	7,52 ± 0,11	1,78 ± 0,07	0,92 ± 0,01	2,06 ± 0,39	0,96
ABRC5 (corte à 420ºC)	82,85 ± 0,14	6,81 ± 0,11	1,68 ± 0,07	0,73 ± 0,01	5,75 ± 0,38	1,01

Nas Figuras 6.6 e 6.7, podemos observar melhor os teores de cada elemento na fração asfaltênica nas diferentes temperaturas de corte. As figuras foram separadas para facilitar a visualização em escalas similares.

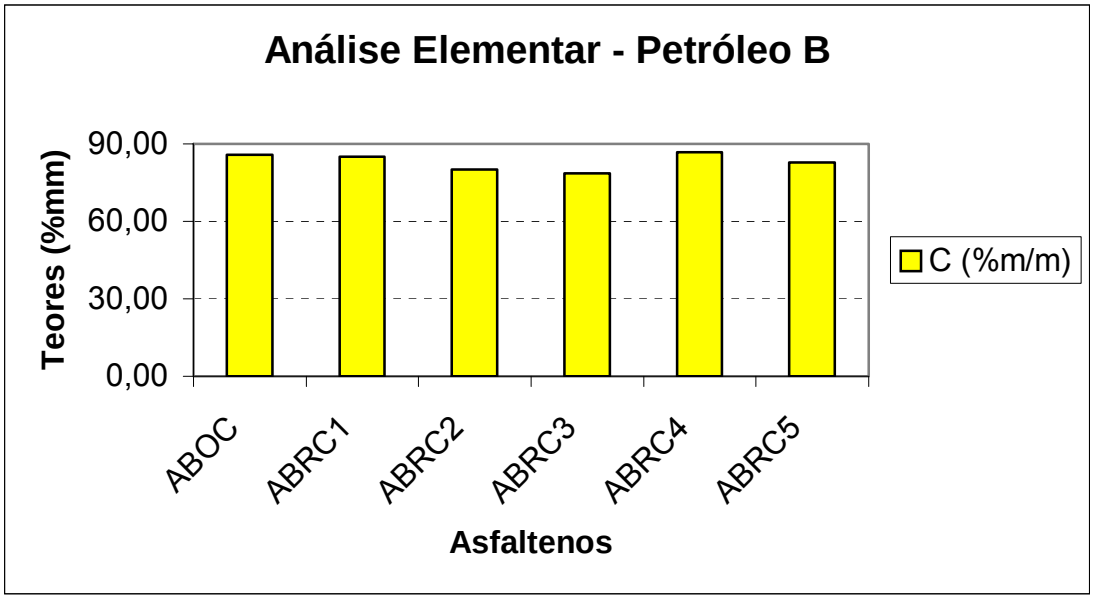


Figura 6.6 – Valores dos Teores de **C** dos asfaltenos do petróleo **B**.

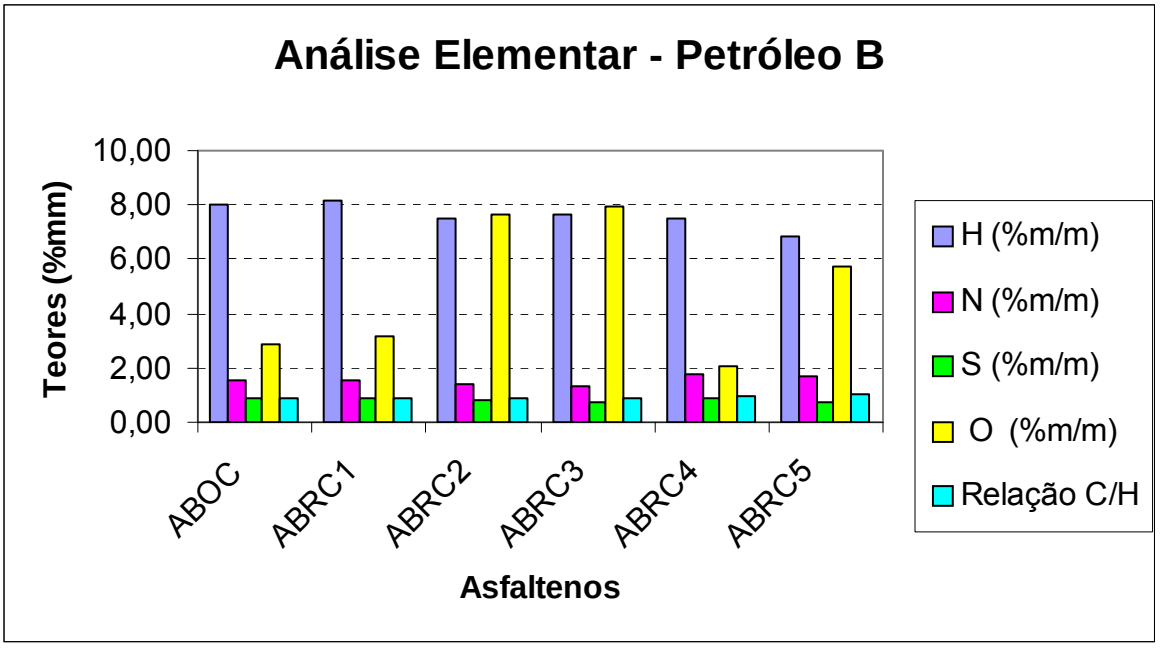


Figura 6.7 – Valores dos Teores de **H**, **N**, **S**, **O** e Relação **C/H** dos asfaltenos do petróleo **B**.

A comparação entre os teores de cada elemento nas frações asfaltênicas dos dois petróleos reforça a diferença entre eles, e auxilia na busca de uma explicação para as diferenças de comportamento nos teores obtidos de cada asfalteno frente às temperaturas de corte a que os petróleos foram submetidos.

O petróleo **B** apresenta metais e halogênios em quantidade expressiva que podem ser responsáveis por algumas das diferenças entre os petróleos **A** e **B**.

Para possibilitar maiores discussões sobre tais diferenças, é importante o uso de técnicas de caracterização que permitam informações mais precisas sobre a estrutura química dessas frações asfaltênicas.

6.4.2) Infravermelho

O infravermelho é uma técnica espectrofotométrica que auxilia na identificação de grupos funcionais existentes nas moléculas em estudo. Como as amostras de asfalteno são misturas complexas, os espectros foram obtidos de forma qualitativa e se apresentaram com bastante similaridade, só fornecendo as funções existentes sem o comprometimento de quantificação das mesmas.

Na realidade as comparações entre os espectros (Figuras 6.8 e 6.9) nas diferentes temperaturas de corte para cada petróleo confirmam essa similaridade.

As Figuras 6.10 e 6.11 foram escolhidas para exemplificar cada um dos petróleos e, auxiliar na identificação das bandas e grupos funcionais possíveis de serem encontrados nos asfaltenos estudados.

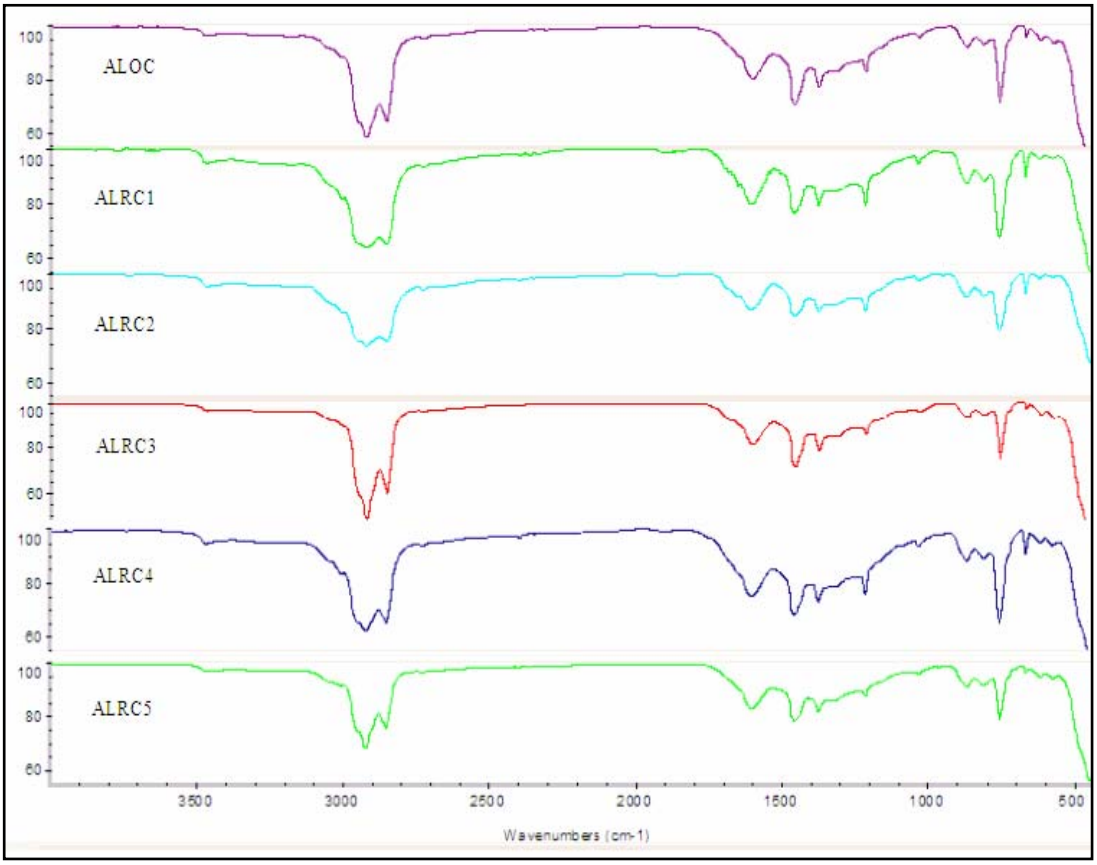


Figura 6.8 – Comparação entre os espectros de IV dos asfaltenos do petróleo **A**.

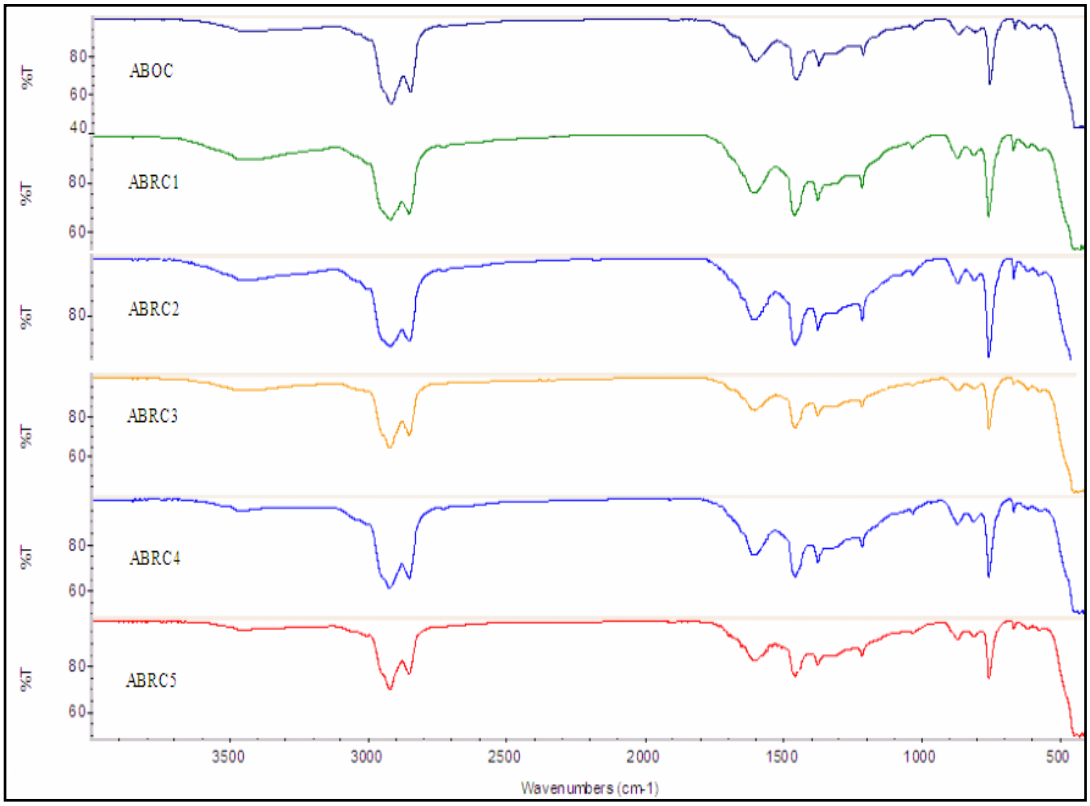


Figura 6.9 – Comparação entre os espectros de IV dos asfaltenos do petróleo **B**.

Não foram observadas mudanças significativas nos espectros de IV dos asfaltenos tanto do petróleo **A** como do petróleo **B**.

O emprego de IV serviu apenas para identificar bandas características dos asfaltenos comuns aos diferentes tipos. Escolheram-se para exemplificar essas bandas os espectros referentes aos asfaltenos obtidos dos dois óleos originais. Todos os espectros estão no anexo A.3

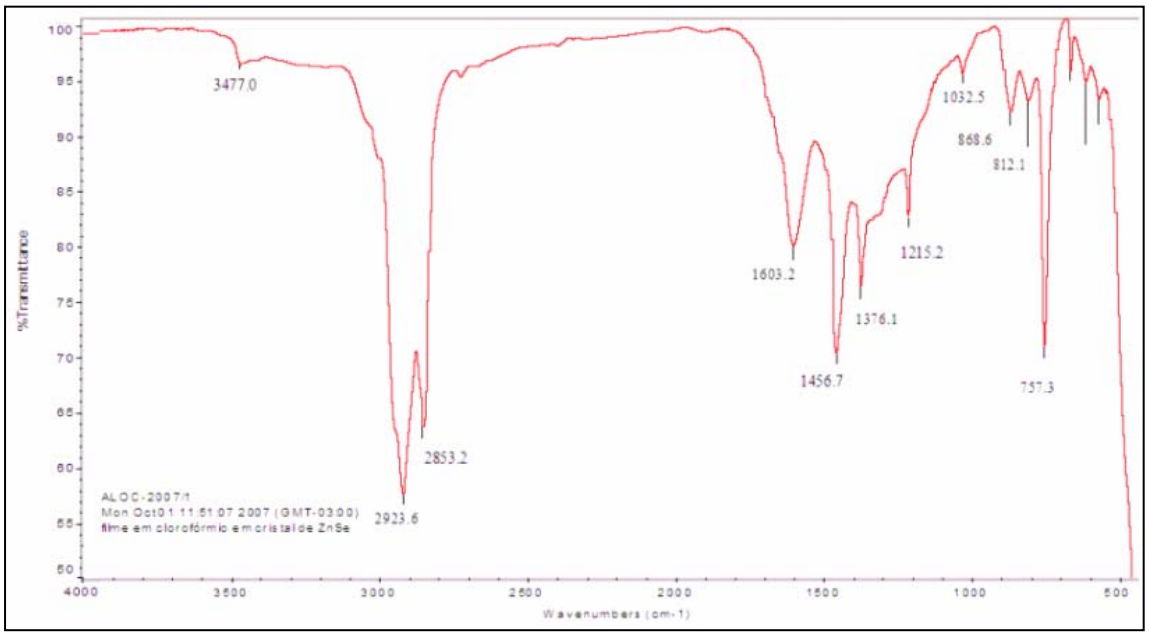


Figura 6.10 – Espectro de IV do asfalteno obtido do petróleo **A**.

Na Figura 6.10, encontram-se as seguintes bandas características para o asfalteno obtido do petróleo A: em 3600-3200 cm^{-1} que pode ser o estiramento de O-H de fenol ou estiramento da vibração N-H dos grupos pirrólicos; em 3000-3100 cm^{-1} de estiramento de C-H de aromático, confirmando a presença de anéis aromáticos; em 2853,2 e 2923,6 cm^{-1} de estiramento de C-H de alifático, confirmando a presença de CH_2 e CH_3; em 1603,2 cm^{-1}, que indica C=C de anel aromático; em 1456,7 e 1376,1 cm^{-1}, que indicam vibrações rotacionais de grupamentos CH_2 e CH_3; em 1215,2 cm^{-1}, que confirma a presença de fenol; e em 1032,5 cm^{-1}, 868,6 cm^{-1}, 812,1 cm^{-1} e 757,3 cm^{-1}, que indicam as vibrações C-H fora do plano referentes a presença de anel aromático mono, di e tri substituído, o que confirma que a fração asfaltênica é composta por estruturas químicas envolvendo anéis aromáticos policondensados, com ou sem heteroátomos, acrescidos de anéis naftênicos e cadeias alifáticas com ou sem ramificações.

Não foram observadas bandas características de C-S nem de C-O, não sendo, portanto, possível a presença de grupamentos carbonílicos e tiofênicos.

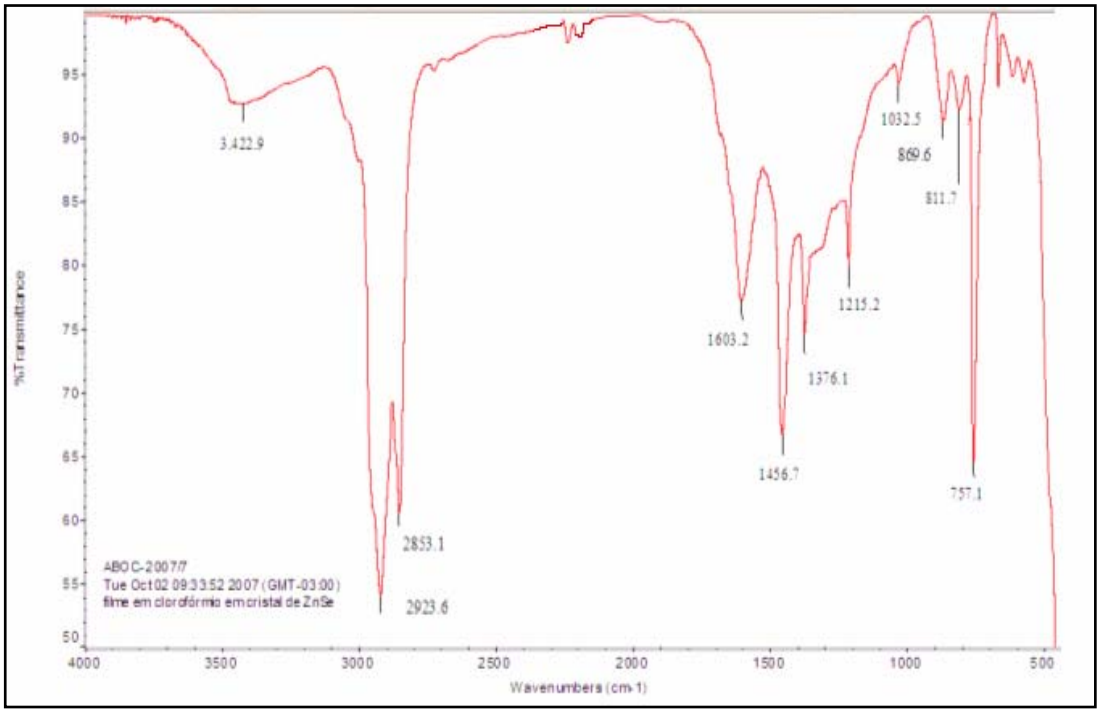


Figura 6.11 – Espectro de IV do asfalteno obtido do petróleo **B**.

Já na Figura 6.11, para o petróleo **B**, as mesmas bandas características foram encontradas em valores bem próximos aos descritos anteriormente, bem como a ausência das bandas C-O e C-S. Deve-se ressaltar, entretanto, que a banda próxima a 3400cm^{-1}, possivelmente referente a fenóis, se apresenta com uma intensidade e largura superiores ao petróleo **A**.

Para validar as discussões acerca das estruturas químicas existentes nessas frações complexas, resolveu-se utilizar a técnica de espectroscopia de RMN de ^{1}H e ^{13}C por ser uma ferramenta analítica para a caracterização de moléculas.

6.4.3) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C

A ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C foi utilizada para a identificação dos diferentes tipos de carbono e de hidrogênio como fonte básica de informação para permitir o entendimento das diferenças existentes entre os asfaltenos dos petróleos submetidos aos tratamentos térmicos (cortes).

6.4.3.1) Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

Os parâmetros moleculares obtidos na RMN ^{1}H são informações estruturais importantes para verificar a possível influência da temperatura de corte nas estruturas de asfaltenos.

Na Tabela 6.13, estão apresentados os resultados para os parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^{1}H para os asfaltenos do Petróleo **A**. Para a identificação das diferenças significativas, foram assumidos os mesmos valores padrão de erro na ordem de 10%. Os espectros se encontram no anexo A.5.

Tabela 6.13 – Dados de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo **A**.

Parâmetros Moleculares (%) e suas faixas de deslocamento	**Asfaltenos**					
	ALOC (óleo cru)	ALRC1 (corte à 270ºC)	ALRC2 (corte à 300ºC)	ALRC3 (corte à 320ºC)	ALRC4 (corte à 390ºC)	ALRC5 (corte à 420ºC)
Hidrogênio Aromático (Har)	7,5	9,5	9,8	9,6	9,7	14,7
Hidrogênio Saturado (Hsat)	92,5	90,5	90,2	90,4	90,3	85,3
Hidrogênio alfa (Hα)	16,5	14,8	21,3	18,2	17,3	20,1
Hidrogênio Beta (Hβ)	59,4	54,1	57,0	58,1	58,5	48,5
Hidrogênio Gama (Hγ)	20,1	23,1	16,7	19,3	18,3	16,3

Para facilitar o entendimento das diferenças apresentadas na Tabela 6.13, resolveu-se criar a tabela 6.14 que esquematiza as variações observadas nos parâmetros moleculares ao longo dos processos de mudança de temperatura de corte passo a passo.

Tabela 6.14 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo **A**.

Parâmetros Moleculares (%) e suas faixas de deslocamento	**Asfaltenos**				
	ΔT (0 à 270ºC)	ΔT (270 à 300ºC)	ΔT (300 à 320ºC)	ΔT (320 à 390ºC)	ΔT (390 à 420ºC)
Hidrogênio Aromático (Har)	↑	cte	cte	cte	↑ ↑
Hidrogênio Saturado (Hsat)	cte	cte	cte	cte	cte
Hidrogênio alfa (Hα)	cte	↑	↓	cte	↑
Hidrogênio Beta (Hβ)	cte	cte	cte	cte	↓ ↓
Hidrogênio Gama (Hγ)	↑	↓	↑	cte	↓

Observa-se na Tabela 6.14 que na temperatura de corte de 420ºC ocorreram modificações significativas em praticamente todos os tipos de hidrogênios, entretanto algumas variações significativas começaram a ocorrer logo na primeira temperatura de corte de 270ºC, quando comparado ao óleo cru.

Analisando os Har, observa-se que ao longo do aumento da temperatura de corte, ocorre um aumento em 270ºC este se mantendo constante até ter um novo aumento acentuado em 420ºC. Este aumento no valor de Har possivelmente significa que, o conjunto aromático da fração asfaltênica torna-se menos substituído devido à perda de cadeias laterais ou à abertura de anéis naftênico; e/ou que esta parte aromática está aumentando de tamanho devido ao maior número de anéis sendo formados por uma possível oxidação dos anéis naftênicos ou ciclização de cadeias laterais seguidas de oxidações.

Analisando os hidrogênios saturados, observa-se que estes se mantêm praticamente constantes ao longo do aumento da temperatura de corte. Os hidrogênios saturados podem ser divididos em três tipos (Hα, Hβ e Hγ) de acordo com o tipo de carbono a que eles estão ligados. A Figura 6.12. apresenta uma molécula representativa de asfalteno contendo os diferentes tipos de Hsat. Para um melhor entendimento, se encontra no anexo A.4., uma molécula menor onde estão representados e especificados todos os tipos de hidrogênios.

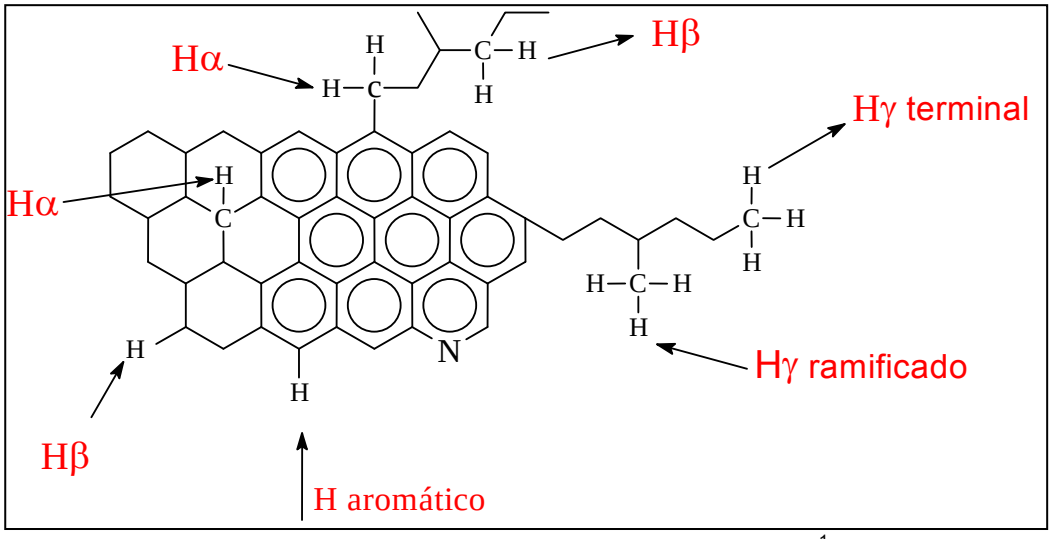


Figura 6.12 – Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN ^{1}H representados em uma molécula hipotética de asfalteno.

Os Hα são aqueles presentes em carbonos saturados diretamente ligados a carbono aromático. Analisando os Hα, observa-se um aumento em 300ºC, seguido de uma diminuição em 320ºC e um posterior aumento em 420ºC. O aumento no valor de Hα pode ser explicado pela possível oxidação de anéis naftênicos próximos aos anéis aromáticos e/ou ciclização das cadeias laterais.

Para os Hβ, que são hidrogênios ligados a carbonos saturados metilênicos e naftênicos, excluindo-se os Hα ao carbono aromático, destaca-se o valor obtido à 420ºC, que apresenta um valor inferior aos demais, o que pode ser explicado por uma possível perda ou redução no comprimento de cadeia lateral, arranjo diferenciado de anéis naftênicos dispostos mais próximos aos anéis aromáticos, e/ou ciclização de cadeias laterais seguida de aromatização dos naftênicos.

Para os Hγ, que estão relacionados com a quantidade de CH_3 terminal ou ramificado, observa-se que os valores ora aumentam ora diminuem. Este aumento seguido por diminuição ao longo do aumento da temperatura de corte indica um ciclo contínuo envolvendo uma possível ciclização de cadeias laterais com formação de novos anéis naftênicos e/ou eliminação do conjunto aromático por quebra ocorrida pelo aumento de temperatura.

As Figuras 6.13 e 6.14 apresentam a influência das diferentes temperaturas de corte sobre os parâmetros obtidos por RMN de ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo **A**. Como as escalas para cada tipo de hidrogênio são de ordem de grandeza diferentes, foram analisados separadamente os hidrogênios com escalas similares.

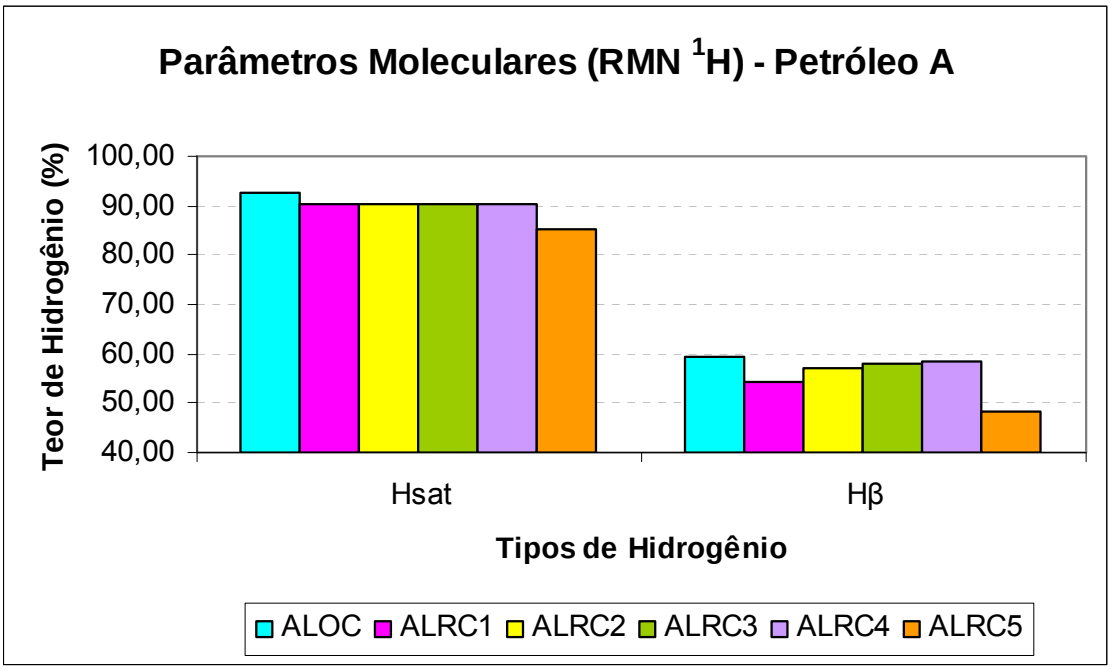


Figura 6.13 – Teores de Hidrogênios Beta e Saturados obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo **A**.

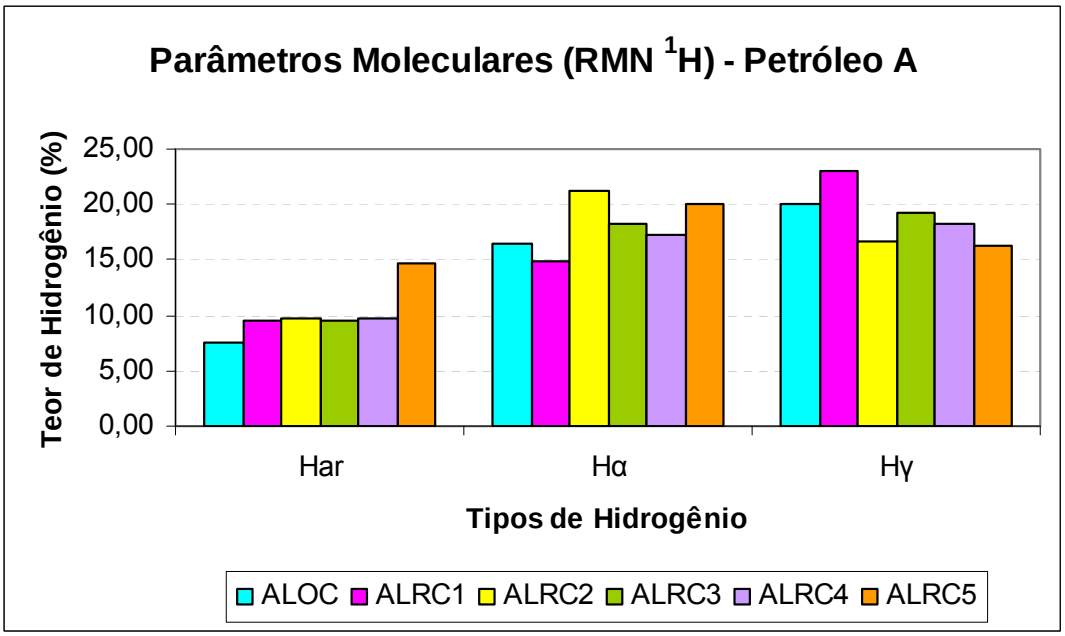


Figura 6.14 – Teores de Hidrogênios Aromático, Alfa e Gama obtidos por RMN ^{1}H Dos asfaltenos do Petróleo **A**.

Nas Tabelas 6.15 e 6.16 estão dispostos os resultados dos hidrogênios obtidos por RMN de ^{1}H para os asfaltenos em estudo do Petróleo **B** de forma numérica e esquemática. Assim como para o petróleo A, foram assumidos os

mesmos valores padrão de erro na ordem de 10%. Os espectros se encontram no anexo A.5.

Tabela 6.15 – Dados de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo **B**.

Parâmetros Moleculares (%) e suas faixas de deslocamento	**Asfaltenos**					
	ABOC (óleo cru)	ABRC1 (corte à 270ºC)	ABRC2 (corte à 300ºC)	ABRC3 (corte à 320ºC)	ABRC4 (corte à 390ºC)	ABRC5 (corte à 420ºC)
Hidrogênio Aromático (Har)	9,4	10,2	10,6	9,0	11,6	11,9
Hidrogênio Saturado (Hsat)	90,6	87,1	84,7	86,2	87,3	82,7
Hidrogênio alfa (Hα)	19,4	19,8	21,3	19,8	17,7	20,9
Hidrogênio Beta (Hβ)	55,4	49,1	47,8	48,6	50,4	47,2
Hidrogênio Gama (Hγ)	19,8	18,3	15,5	17,8	19,2	14,6

Tabela 6.16 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{1}H dos asfaltenos obtidos do petróleo **B.**

Parâmetros Moleculares (%) e suas faixas de deslocamento	**Asfaltenos**				
	ΔT (0 à 270ºC)	ΔT (270 à 300ºC)	ΔT (300 à 320ºC)	ΔT (320 à 390ºC)	ΔT (390 à 420ºC)
Hidrogênio Aromático (Har)	cte	cte	↓	↑	cte
Hidrogênio Saturado (Hsat)	cte	cte	cte	cte	cte
Hidrogênio alfa (Hα)	cte	cte	cte	↓	↑
Hidrogênio Beta (Hβ)	↓	cte	cte	cte	cte
Hidrogênio Gama (Hγ)	cte	↓	↑	cte	↓ ↓

Na Tabela 6.16 observa-se que ocorrem mudanças significativas para os Har nas temperaturas de corte de 320ºC e 390ºC; para os Hα nas temperaturas de corte de 390ºC e 420 ºC; para os Hγ nas temperaturas de corte de 300ºC, 320ºC e 420 ºC e para os Hβ somente na temperatura de corte de 270ºC.

Os Hsat apresentam um comportamento praticamente constante ao longo do aumento da temperatura de corte.

Para os Har e Hα apresentam-se os mesmos comportamentos, ocorrendo inicialmente uma diminuição nas temperaturas respectivas de 320ºC e 390ºC ,seguida de um aumento nas temperaturas respectivas de 390ºC e 420ºC.

Esses comportamentos podem ser explicados por uma seqüência de ciclizações de cadeia lateral, resultando em novos anéis naftênicos e/ou por um

aumento ou quebra de comprimento ou de ramificações nas cadeias laterais e de oxidações de anéis naftênicos com formação de anéis aromáticos.

Para os Hβ, observa-se somente uma diminuição em 270ºC, que pode ser explicada pelos mesmos motivos citados no caso do petróleo A, permanecendo posteriormente praticamente constante.

Os Hγ ficam flutuando ao longo do aumento da temperatura de corte, ora diminuindo ora aumentando, assim como para os asfaltenos do petróleo A, indicando uma seqüência contínua que, envolve uma possível ciclização de cadeias laterais com formação de novos anéis naftênicos e/ou eliminação do conjunto aromático por quebra ocorrida pelo aumento da temperatura.

As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam a correlação entre os resultados dos parâmetros moleculares de RMN de ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo **B** e facilitam a visualização das diferenças existentes.

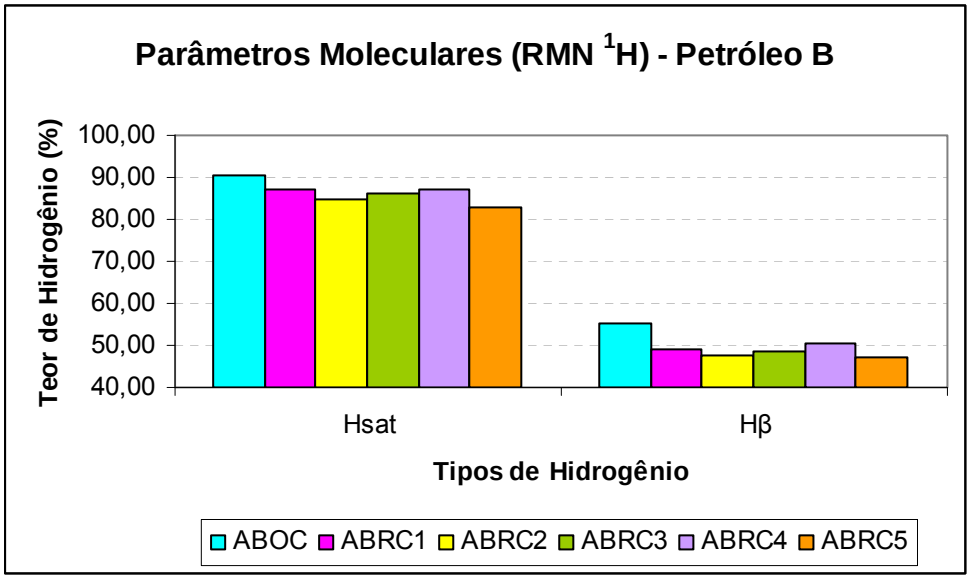


Figura 6.15 – Teores de Hidrogênios Beta e Saturados obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo **B**.

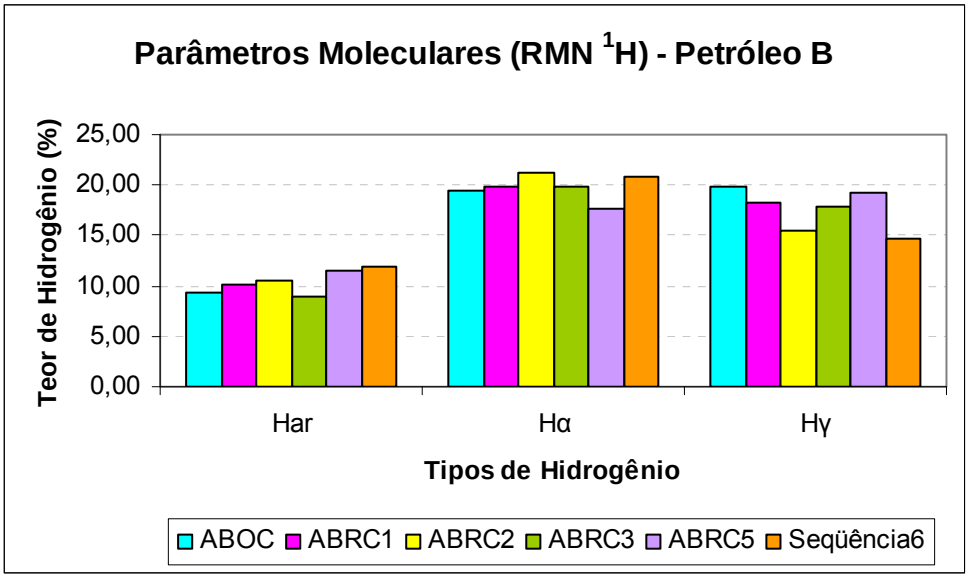


Figura 6.16 – Teores de Hidrogênios Aromático, Alfa e Gama obtidos por RMN ^{1}H dos asfaltenos do Petróleo **B**.

Através dos resultados dos parâmetros moleculares obtidos da análise do RMN de ^{1}H, foi possível observar novamente que os petróleos **A** e **B** apresentam algumas diferenças entre si. Por exemplo, no petróleo **B,** o valor de Har apresenta queda em 320ºC e um aumento em 390ºC, já para o petróleo A observa-se um aumento em 270ºC de forma leve e um aumento acentuado em 420ºC.

Com relação ao Hβ observa-se que no petróleo **A,** ocorre uma queda bem acentuada em 420ºC e que no petróleo **B**, é observada uma leve queda em 270ºC.

Já para os Hα, pode-se concluir que o petróleo **A** apresenta inicialmente um aumento em 300ºC seguido de uma queda em 320ºC e, posterior aumento em 420ºC, enquanto que o petróleo **B** apresenta uma queda em 390ºC, seguida de um aumento em 420ºC.com a queda de Hγ.

Entretanto para que se possam confirmar essas diferenças e propiciar conclusões mais efetivas sobre as possíveis estruturas contidas nas diferentes frações asfaltênicas torna-se primordial avaliar os resultados obtidos por RMN ^{13}C.

6.4.3.2) Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Os parâmetros moleculares obtidos por RMN ^{13}C para os petróleos **A** e **B** são apresentados nas Tabelas 6.17 e 6.19 e esquematizados nas tableas 6.18 e 6.20. Estas tabelas apresentam a % de cada tipo de carbono (aromático, saturado, aromático ligado a alquila ou heteroátomo, aromático ligado a hidrogênio e aromático em junção de anel) conforme exemplificado na Figura 6.17. (No anexo A.5 encontram-se todos os espectros de ^{1}H e ^{13}C e no anexo A.6 encontram-se os erros das análises de ^{1}H e ^{13}C .

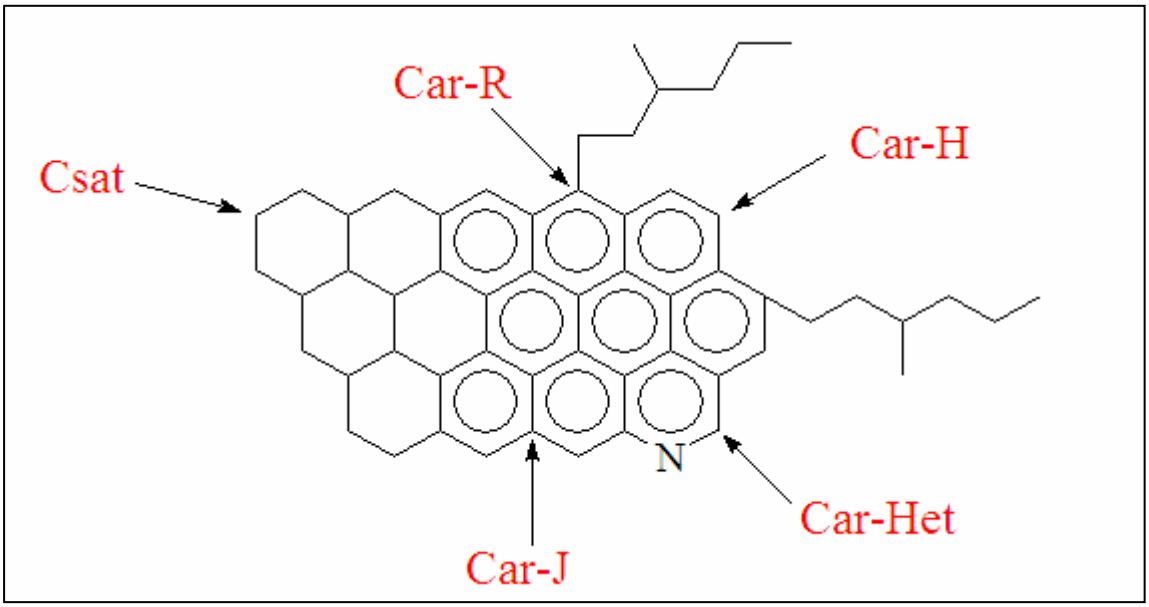


Figura 6.17 - Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN ^{13}C representados em uma molécula hipotética de asfalteno.

Para a identificação de diferenças significativas foram assumidos os mesmos valores padrão de erro na ordem de 10%.

Tabela 6.17 - Parâmetros Moleculares Obtidos por RMN de ^{13}C para os asfaltenos do petróleo A.

Parâmetros Moleculares (%)	Asfaltenos					
	ALOC (óleo)	ALRC1 (270ºC)	ALRC2 (300ºC)	ALRC3 (320ºC)	ALRC4 (390ºC)	ALRC5 (420ºC)
Carbonos Aromáticos Totais (Car)	50,2	52,6	52,3	55,5	56,0	69,0
Carbonos Saturados Totais (Csat)	49,8	47,4	47,7	44,5	44,0	31,0
Abertura dos Carbonos Aromáticos						
Carbonos Aromáticos, ligados a alquilas ou heteroátomos (Car-R/Het)	12,4	17,4	13,7	16,4	17,8	19,8
Carbonos Aromáticos, ligados a hidrogênio (Car-H)	11,3	14,0	14,5	13,9	13,9	19,2
Carbonos Aromáticos em junção de anéis (Car-J)	26,5	21,2	24,1	25,2	24,3	30,0
Carbonos Aromáticos substituídos (Car-H+ Car-R/Het)	23,7	31,4	28,2	30,3	31,7	39,0

Tabela 6.18 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{13}C dos asfaltenos obtidos do petróleo **A.**

Parâmetros Moleculares (%)	Asfaltenos				
	ΔT (0 à 270ºC)	ΔT (270 à 300ºC)	ΔT (300 à 320ºC)	ΔT (320 à 390ºC)	ΔT (390 à 420ºC)
Carbonos Aromáticos Totais (Car)	cte	cte	cte	cte	↑ ↑
Carbonos Saturados Totais (Csat)	cte	cte	cte	cte	↓ ↓
Abertura dos Carbonos Aromáticos					
Carbonos Aromáticos, ligados a alquilas ou heteroátomos (Car-R/Het)	↑	↓	↑	cte	↑
Carbonos Aromáticos, ligados a hidrogênio (Car-H)	↑	cte	cte	cte	↑ ↑
Carbonos Aromáticos em junção de anéis (Car-J)	↓	↑	cte	cte	↑
Carbonos Aromáticos substituídos (Car-H+ Car-R/Het)	↑	cte	cte	cte	↑ ↑

Analisando os resultados de carbonos aromáticos totais e carbonos saturados, observa-se mais uma vez que para os asfaltenos do petróleo **A**, as modificações mais significativas ocorrem na temperatura de 420ºC. O aumento

de Car e a diminuição de Csat ao longo do aumento da temperatura de corte, confirmam os resultados de Har e Hsat obtidos no RMN ^{1}H.

Quando se avaliam os dados de abertura de carbonos aromáticos, de forma geral, são observadas mudanças significativas, principalmente em 270ºC e 420ºC.

O valor de teor de Car-J sofre uma inicial queda em 270ºC, tem um leve aumento em 300ºC e aumenta significativamente em 420ºC. Isto pode ser explicado possivelmente pela formação de anéis aromáticos separados do núcleo aromático central e que posteriormente podem se unir a este núcleo, fato este confirmado pelos resultados de Car-H.

Os valores de Car-R/Het e do Car-H+Car-R/Het aumentam em 270ºC, caem em 300ºC e voltam a subir gradativamente até a temperatura final, o que pode ser decorrente do mesmo tipo de característica acima, bem como pela formação de novos anéis naftênicos decorrentes de ciclizações de cadeias laterais.

Assim como no RMN ^{1}H, as escalas para cada tipo de carbono são de ordem de grandeza diferentes e, por isso, as figuras foram analisadas separadamente com os carbonos em escalas similares.

As Figuras 6.18 e 6.19 apresentam a correlação entre os resultados dos parâmetros moleculares de RMN de ^{13}C dos asfaltenos do Petróleo **A**.

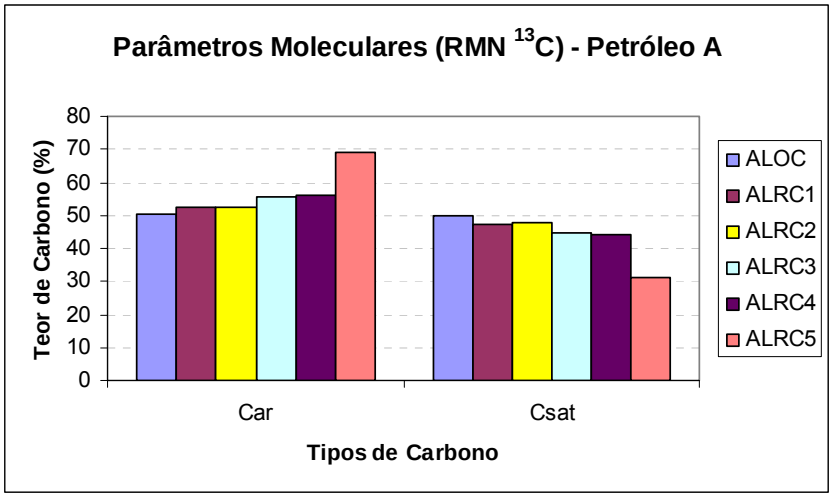


Figura 6.18 - Teores de Car e Csat por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo **A**.

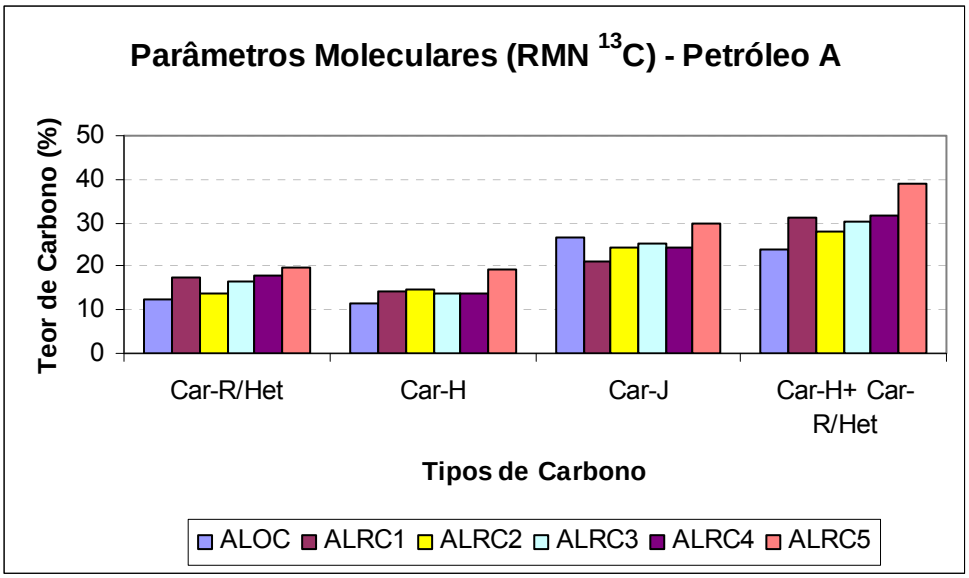


Figura 6.19 - Teores de Carbonos Aromáticos específicos obtidos por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo **A**.

Na Tabela 6.19 são apresentados os resultados de ^{13}C para o asfaltenos do petróleo **B**.

Tabela 6.19 - Parâmetros Moleculares Obtidos por RMN de ^{13}C para os asfaltenos do petróleo **B**.

Parâmetros Moleculares (%)	**Asfaltenos**					
	ABOC (óleo)	**ABRC1 (270ºC)**	**ABRC2 (300ºC)**	**ABRC3 (320ºC)**	**ABRC4 (390º)**	**ABRC5 (420ºC)**
Carbonos Aromáticos Totais (Car)	50,5	50,2	52,6	52,0	57,0	60,7
Carbonos Saturados Totais (Csat)	49,5	49,8	47,4	48,0	43,0	39,3
Abertura dos Carbonos Aromáticos						
Carbonos Aromáticos, ligados a alquilas ou heteroátomos (Car-R/Het)	13,9	12,1	14,7	12,6	17,4	13,9
Carbonos Aromáticos, ligados a hidrogênio (Car-H)	14,0	15,3	15,6	13,4	16,6	16,6
Carbonos Aromáticos em junção de anéis (Car-J)	22,6	22,8	22,3	26,0	23,0	30,2
Carbonos Aromáticos substituídos (Car-H+ Car-R/Het)	27,9	27,4	30,3	26,0	34,0	30,5

Tabela 6.20 – Variação dos parâmetros moleculares de RMN ^{13}C dos asfaltenos obtidos do petróleo **B.**

Parâmetros Moleculares (%)	**Asfaltenos**				
	ΔT (0 à 270ºC)	ΔT (270 à 300ºC)	ΔT (300 à 320ºC)	ΔT (320 à 390ºC)	ΔT (390 à 420ºC)
Carbonos Aromáticos Totais (Car)	cte	cte	cte	cte	cte
Carbonos Saturados Totais (Csat)	cte	cte	cte	↓	cte
Abertura dos Carbonos Aromáticos					
Carbonos Aromáticos, ligados a alquilas ou heteroátomos (Car-R/Het)	↓	↑	↓	↑ ↑	↓ ↓
Carbonos Aromáticos, ligados a hidrogênio (Car-H)	cte	cte	↓	↑	cte
Carbonos Aromáticos em junção de anéis (Car-J)	cte	cte	↑	↓	↑
Carbonos Aromáticos substituídos (Car-H+ Car-R/Het)	cte	cte	↓	↑	cte

Analisando-se os carbonos totais verifica-se que a temperatura de corte decisiva para a modificação nos valores destes parâmetros moleculares se dá em 390ºC. O que corrobora as informações anteriores sobre o asfalteno deste petróleo que parece ser mais reativo que o do petróleo **A**, necessitando de uma temperatura menor para a promoção de modificações estruturais significativas.

O valor de teor de Car-J aumenta em 320ºC, sofre uma queda em 390ºC e tem um aumento significativo em 420ºC. O valor de Car-H segue o mesmo padrão só que este processo se inicia em 300ºC. Os valores de Car-R/Het e do Car-H+Car-R/Het ficam oscilando ao longo de toda a faixa de temperatura estudada e é sem dúvida o parâmetro molecular que permite a visualização das mudanças estruturais constantes sofridas pela influência da temperatura.

As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam a correlação entre os resultados dos parâmetros moleculares de RMN de ^{13}C dos asfaltenos do Petróleo **B**.

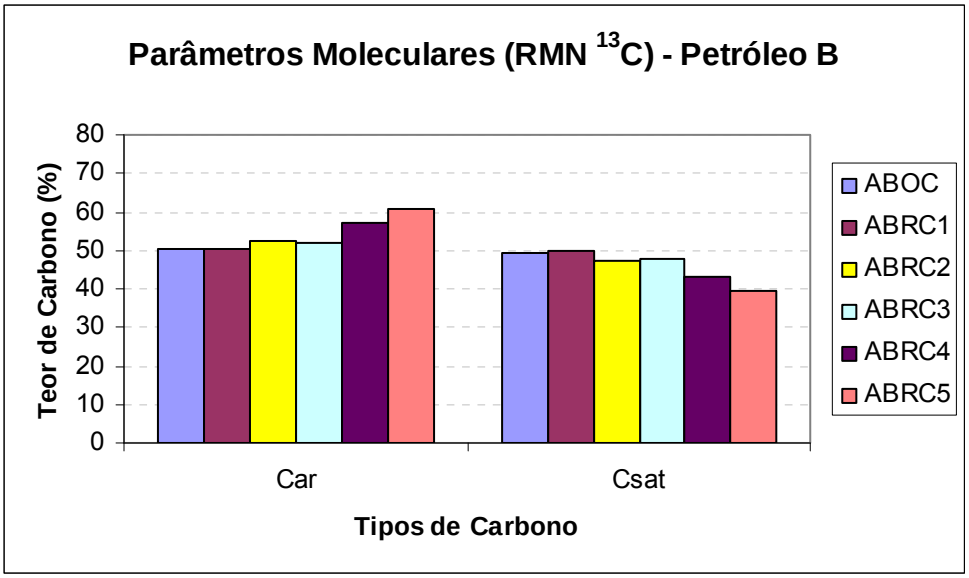


Figura 6.20 - Teores de Car e Csat por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo **B**.

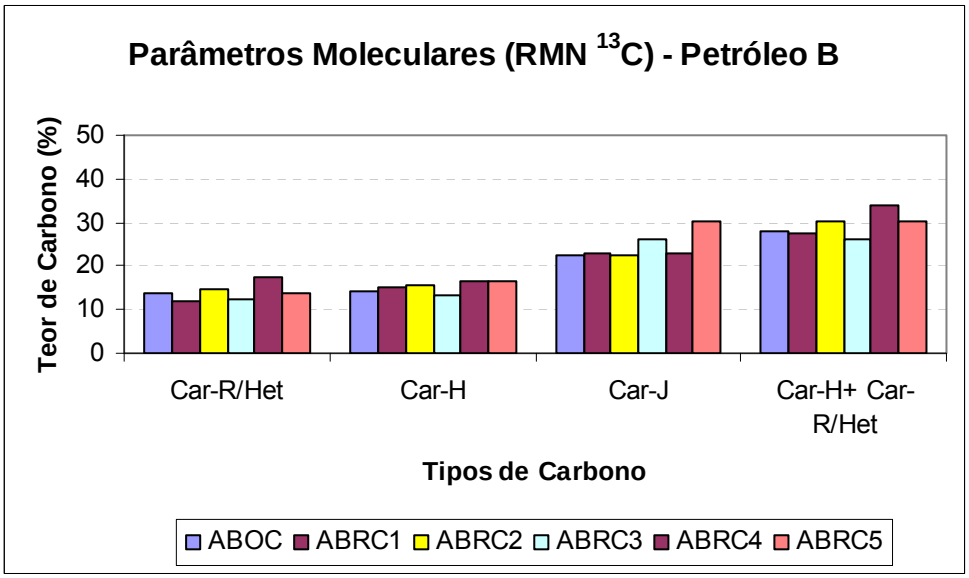


Figura 6.21 - Teores de Carbonos Aromáticos específicos obtidos por RMN ^{13}C para os asfaltenos do petróleo **B**.

Essas observações reforçam as conclusões sobre as características de cada asfalteno e suas particularidades. Com base em todas essas análises, fica claro que, as estruturas presentes na fração asfaltênica se modificam com o aumento da temperatura de corte. Para comprovar isto será utilizada a metodologia de proposição de estruturas mínimas médias desenvolvidas por

Menechini (2006), para buscar uma fonte de elementos que justifiquem as modificações estruturais observadas pelo RMN.

6.4.4) Proposição de Estruturas Mínimas Médias

A proposição de estruturas envolve a obtenção de uma estrutura representativa de uma substância pura, com base nos resultados obtidos nas técnicas de caracterização utilizadas.

A proposição de estruturas de uma mistura complexa, como os asfaltenos, não pretende, de forma alguma, ser definitiva quanto às estruturas presentes, até mesmo por que todas as técnicas de caracterização envolvem uma determinação de valores médios. Para que se possam definir estruturas médias para os asfaltenos, precisa-se ter um valor de peso molecular médio desta fração. Como na literatura existem contradições sobre a exatidão dos dados de massa envolvendo a molécula totalmente desagregada de um asfalteno, a solução é utilizar um artifício que é trabalhar com a estrutura mínima média e não a estrutura média completa.

Existem diferentes metodologias de construção de moléculas e cada uma delas apresenta particularidades e adaptações que não serão julgadas nesta dissertação. A escolha da metodologia desenvolvida por *Menechini* sob a orientação da DSc *Érika Chrisman* e com o apoio da Petrobrás foi pela facilidade do seu emprego.

Nesta dissertação, esta metodologia será utilizada de forma bastante simples. Na realidade, somente se utilizarão os seus conceitos para propor uma idéia do que deve ter ocorrido numa estrutura representativa da fração asfaltênica do óleo cru, ao longo da ação das diferentes temperaturas de corte, ao qual o mesmo foi submetido, com base nos resultados de RMN de ^{13}C para cada um dos petróleos.

Deve-se ter em mente que os exemplos que serão apresentados são idéias do que realmente pode existir nesta fração complexa, não querendo ser definitivos quanto ao que realmente pode estar ocorrendo. Assim sendo, podem existir isômeros, moléculas de tamanho variado que, ao serem analisadas em conjunto, darão a informação de um valor médio, posições de

grupamentos e anéis diferentes, bem como moléculas com heteroátomos ou apenas hidrocarbonetos, além das sugeridas e explicadas pelos dados experimentais obtidos.

Uma avaliação crítica dos resultados mostra que mesmo com todos os problemas citados, ainda assim, consegue-se tirar informações valiosas com o emprego desta metodologia.

Assim, pretende-se iniciar discussões sobre um possível mecanismo que justifique as diferenças encontradas, sempre tendo-se em mente que as estruturas são propostas calculadas com base em valores médios de cada parâmetro molecular.

6.4.4.1) Exemplos de Estruturas Mínimas Médias de Asfaltenos para o Petróleo A e seus RTC's

As estruturas escolhidas para serem representadas foram baseadas na análise de RMN de ^{13}C onde foram observadas mudanças significativas nas estruturas dos asfaltenos nas temperaturas de corte de 270ºC e 420ºC para o petróleo **A**, sendo, portanto, estas estruturas construídas procurando-se conceber um caminho que justificasse as modificações possíveis com o aumento da temperatura.

Nas Figuras 6.22, 6.23 e 6.25 estão representados exemplos do que pode ter ocorrido ao longo destes processos.

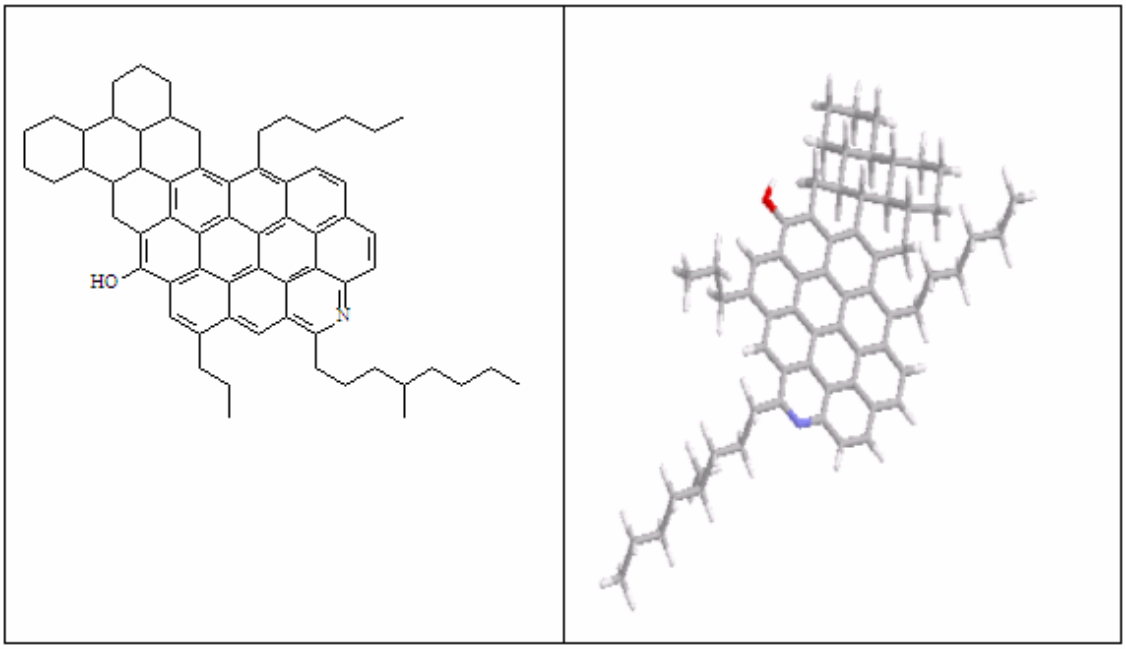


Figura 6.22 – Estrutura do asfalteno ALOC (óleo cru).

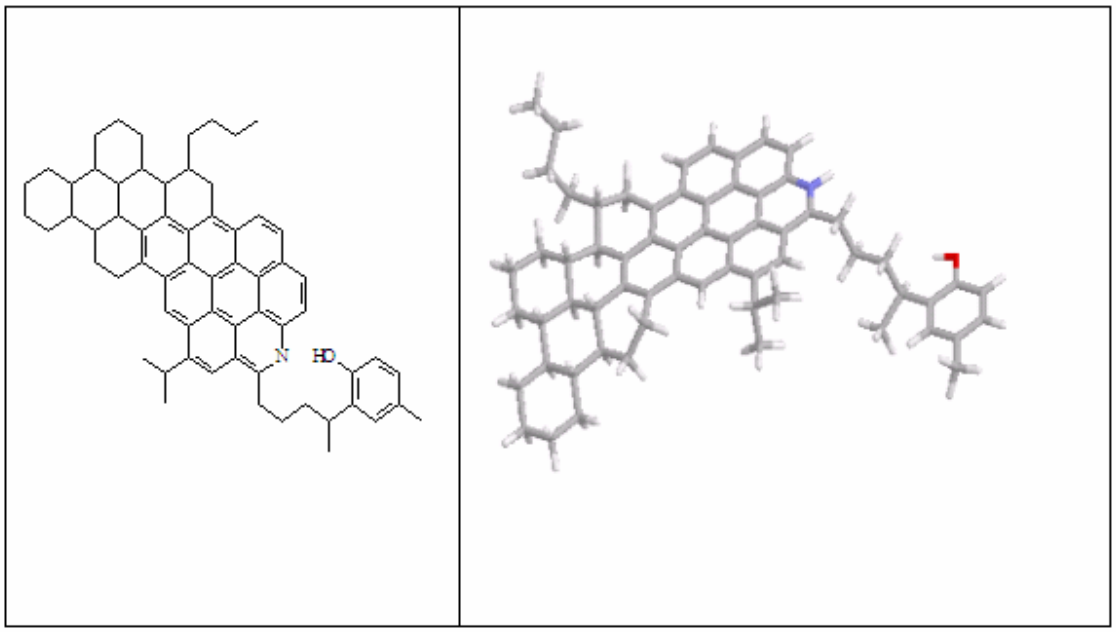


Figura 6.23 – Estrutura do asfalteno ALRC1 (270ºC).

Observando-se estas estruturas apresentadas nas figuras 6.22 e 6.23, pode-se perceber que, com o aumento da temperatura, anéis naftênicos foram formados a partir de cadeias laterais e inclusive sendo, em alguns casos, oxidados à anéis aromáticos. Fato este compreensível com base nas informações da literatura (Allinger, 1985) que dizem que em geral, o ΔH^o de

uma reação química não depende da temperatura. ΔG^o, por outro lado, contém o termo $T\Delta S^o$ e é bastante sensível à temperatura.

A variação da contribuição $T\Delta S^o$ com a temperatura terá um efeito previsível sobre ΔG^o se pudermos estimar ΔS^o ou, ao menos, seu sinal. A reação abaixo (hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano) tem, obviamente, uma entropia negativa muito grande.

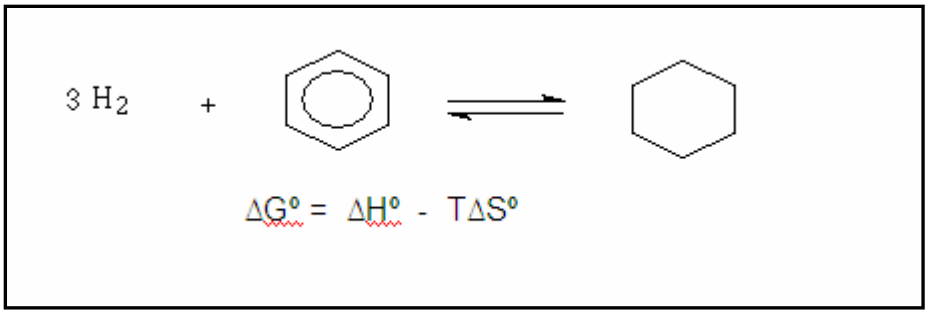


Figura 6.24 – Hidrogenação do benzeno a ciclo-hexano.

Portanto, se a entropia é negativa, o termo (- $T\Delta S^o$) esta fazendo uma contribuição positiva a ΔG^o . Uma vez que a temperatura (T) é grande, o termo (- $T\Delta S^o$) torna-se mais importante e tende a empurrar a reação para a esquerda. O que se observa é que acima de 300ºC a reação é quase que completa para o lado esquerdo, isto é, no sentido da formação de benzeno às custas do ciclo-hexano.

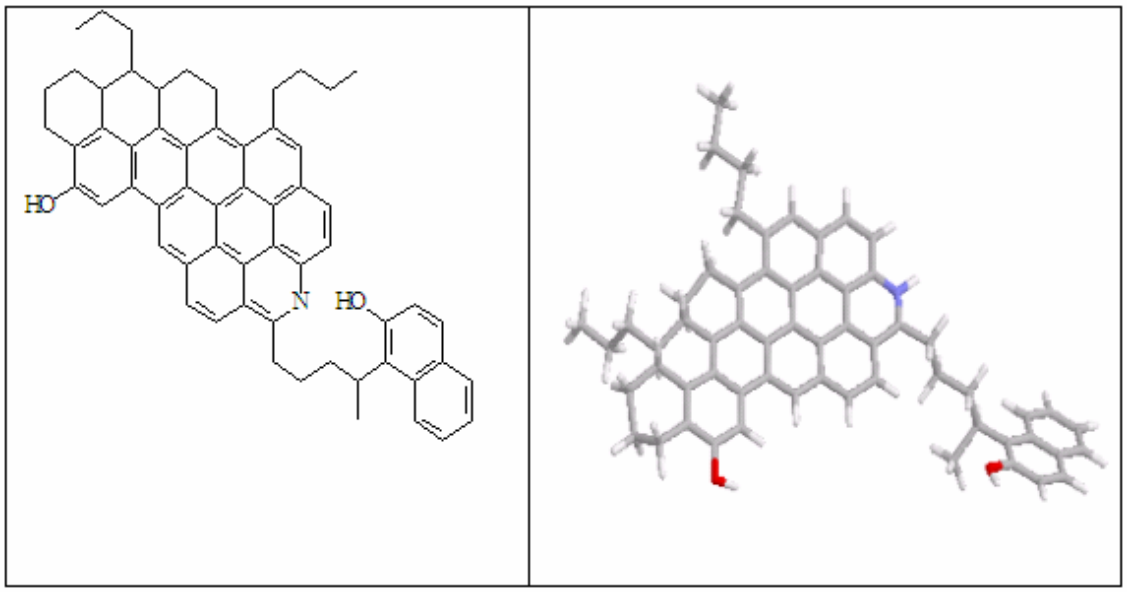


Figura 6.25 – Estrutura do asfalteno ALRC5 (420ºC).

Nesta última temperatura observa-se a aromatização de outros anéis naftênicos

6.4.4.2) Exemplos de Estruturas Mínimas Médias de Asfaltenos para o Petróleo B e seus RTC´s

Para os asfaltenos do petróleo **B** foram observadas pela análise de RMN de ^{13}C, mudanças significativas nas estruturas nas temperaturas de corte de 300ºC, 390ºC e 420ºC, sendo, portanto exemplificadas essas estruturas.

Nas Figuras 6.26, 6.27, 6.28 e 6.29 estão representados exemplos do que pode ter ocorrido ao longo destes processos.

A primeira coisa importante a observar é que o asfalteno do petróleo **B** parece ter uma estrutura primária bem diferente do petróleo **A** apesar dos números similares de carbonos aromáticos totais. Observa-se uma diferença bastante significativa envolvendo um número menor de carbonos aromáticos em junção de anel, o que induz proposição de estrutura do tipo arquipélago para o asfalteno do petróleo **B** diferentemente que o do petróleo **A** com estrutura continental.

Essa diferença também pode explicar outras características bastantes interessantes observadas nos petróleos, como a retenção de água e de metais

pelo petróleo **B** que pode ser justificada pela forma de sua estrutura, como que uma “concha” que possibilita que os metais e água fiquem cercados pela estrutura proposta.

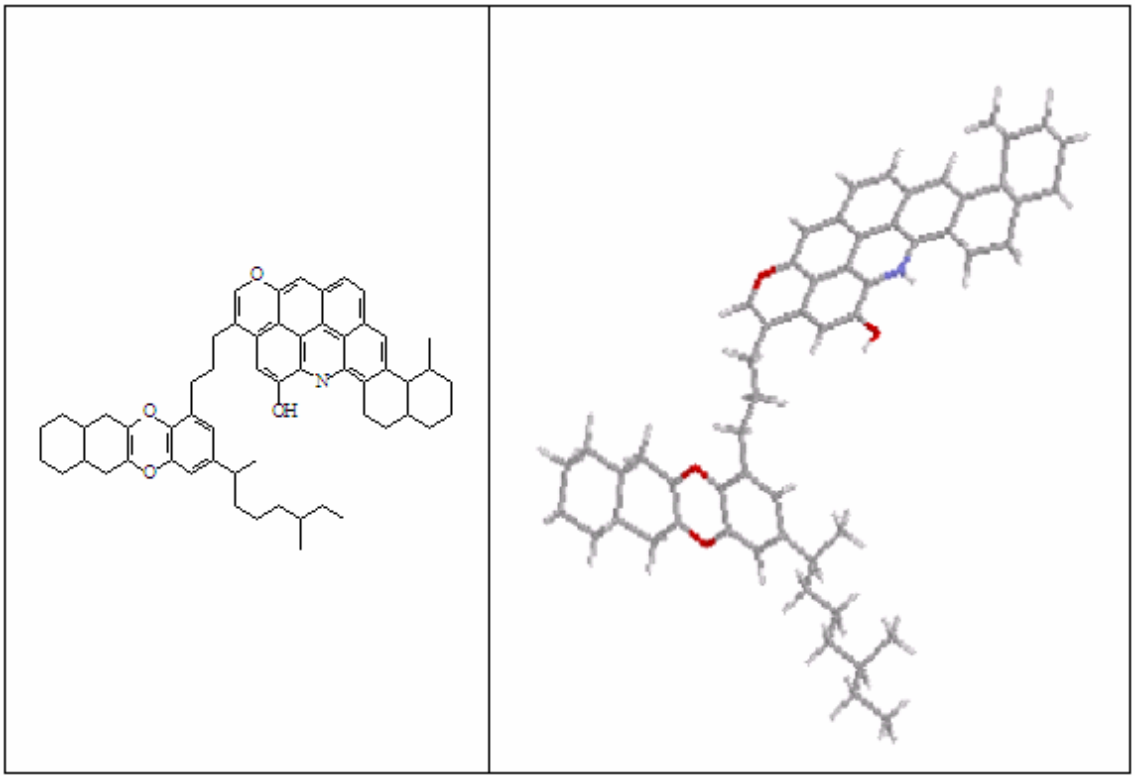


Figura 6.26 – Estrutura do asfalteno ABOC (óleo cru).

As modificações sugeridas para o asfalteno de ABOC passando para a estrutura ABRC2 são também bastante plausíveis e envolvem a ciclização de cadeias laterais e a aromatização de anéis naftênicos.

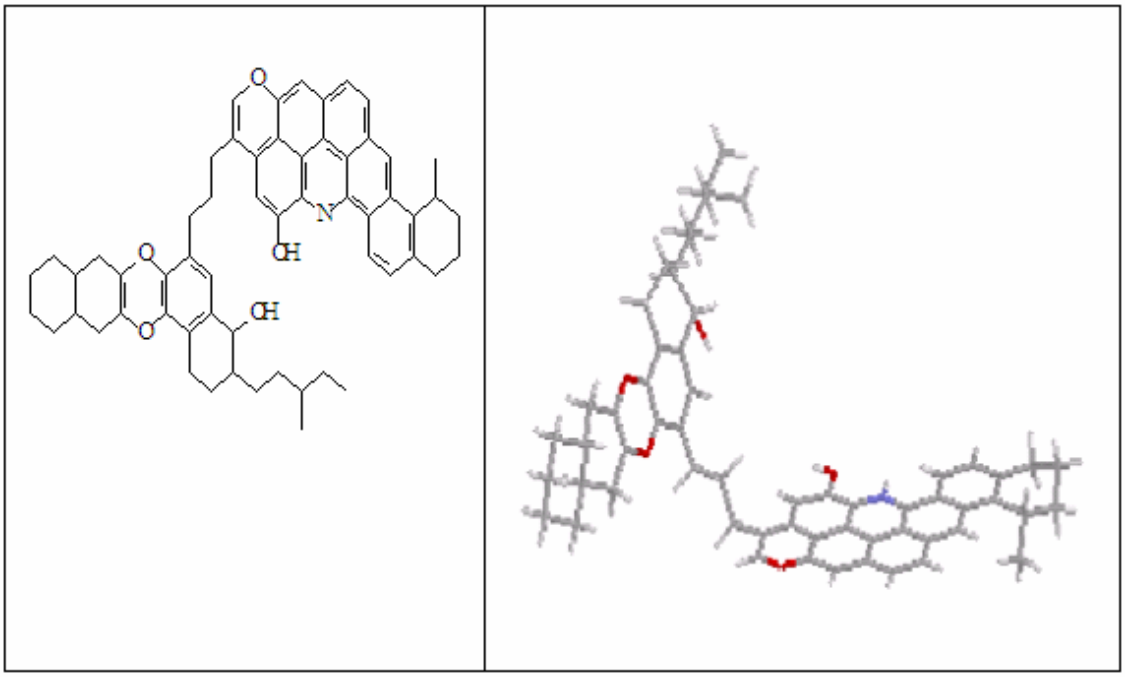


Figura 6.27 – Estrutura do asfalteno ABRC2 (300ºC).

Com o aumento da temperatura, acredita-se que a presença dos metais facilitaria as quebras observadas e a possibilidade de tais grupos eliminados associarem-se à molécula em posições diferentes, como visto na estrutura ABRC4.

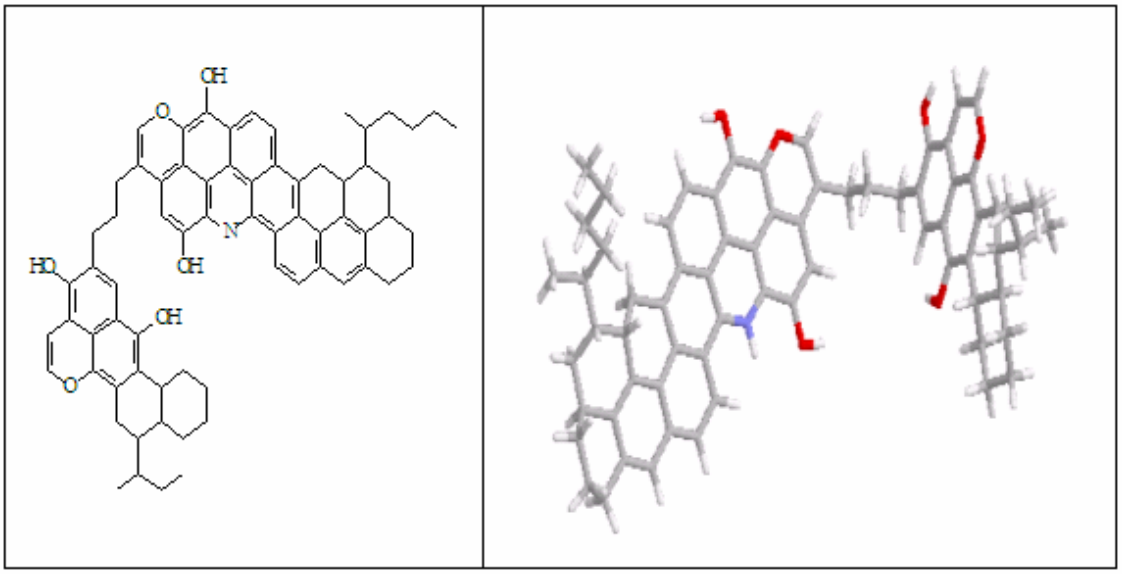


Figura 6.28 – Estrutura do asfalteno ABRC4 (390ºC).

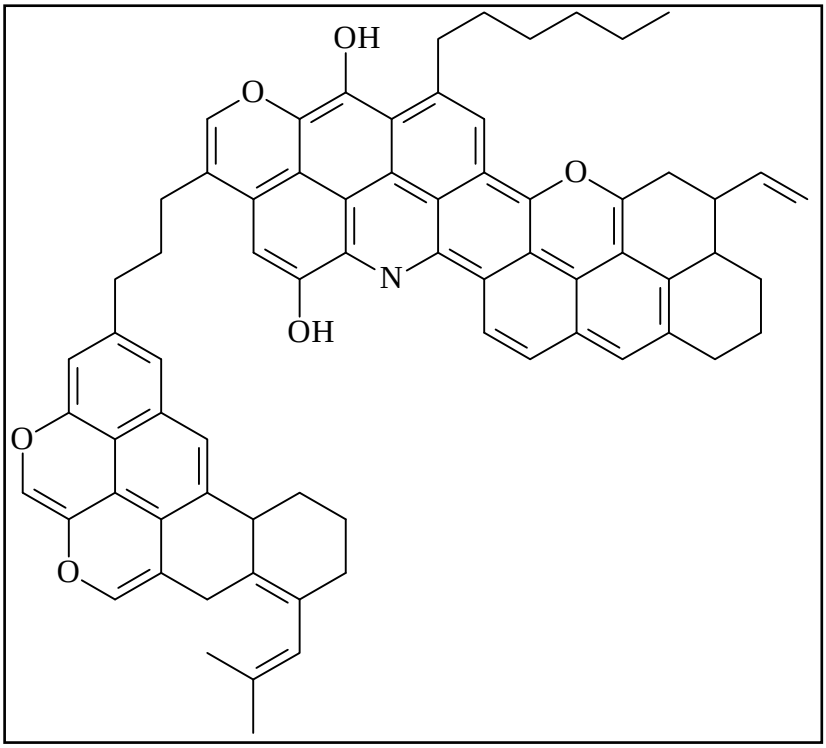


Figura 6.29 – Estrutura do asfalteno ABRC5 (420ºC).

Para a estrutura ABRC5, imaginam-se mudanças mais severas e a necessidade de inserção de moléculas mais simples para justificar as mudanças propostas.

Capítulo 7

Conclusões

Pode-se afirmar que, durante o processo de refino do petróleo, para os dois petróleos testados **A** e **B**, mesmo na temperatura de corte mais baixa da simulação laboratorial do processo ocorrido em uma torre de destilação atmosférica (270ºC) podem-se detectar mudanças nos parâmetros moleculares dos asfaltenos estudados. Mudanças estas bastante significativas quando a temperatura utilizada chega a 420ºC.

Os asfaltenos do petróleo **A** se mostraram menos sensíveis às variações intermediárias de temperatura de corte, só mostrando variações significativas em 270ºC e 420ºC e com estrutura aromática preferencialmente na forma continental.

Os asfaltenos do petróleo **B** se mostraram muito mais sensíveis às variações de temperatura, sofrendo modificações significativas em quase todas as temperaturas de corte. Eles se mostraram com estruturas aromáticas de forma arquipélago, envolvendo um menor número de anéis conjugados e, conseqüentemente, reduzindo a chance de agregação entre as suas moléculas. Fato este que pode justificar a dificuldade encontrada na quebra da emulsão petróleo-água observada.

Os resultados de análise dos asfaltenos confirmaram a diferença existente entre os dois petróleos e mostraram ser de grande valia para o entendimento de propriedades desta fração complexa.

O RMN foi, sem dúvida alguma, a técnica fundamental utilizada para um melhor entendimento e para o estabelecimento das estruturas dos diferentes asfaltenos.

O emprego da metodologia de construção de moléculas propiciou, entre outras coisas, a exemplificação dos fenômenos que podem ter ocorrido com as moléculas presentes nos asfaltenos ao longo da ação das diferentes temperaturas empregadas; a visualização das diferenças de característica de

cada petróleo permitindo o entendimento de suas propriedades e a possibilidade de esclarecimento de que a estrutura do asfalteno **B** pode ser responsável pela estabilização da emulsão.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados observados nesta dissertação podem-se sugerir como trabalhos futuros:

1. Aplicar este processo laboratorial de destilação atmosférica em outros tipos de petróleo, inclusive emulsões para visualizar se o observado constitui um comportamento;
2. Aplicar este processo simulando destilações à vácuo, e observar as possíveis modificações ocorridas nas frações asfaltênicas;
3. Aprofundar os estudos com emulsões visando explicar essa característica e confirmar a responsabilidade da fração asfaltênica nesta estabilização.

Referências Bibliográficas

- ABADIE, E. ,(2003). “Processos de Refinação”. PETROBRAS/RH/UC/DTA.
- ALMEHAIDEB, R.A.; ZEKRI, A.Y., (2001). “Possible Use of Bacteria/Steam to treat Asphaltene Deposition in Carbonate Rocks”. European Formation Damage Conference, SPE 11851, 1-11;
- ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F., (2004). “Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude Oils”. Fuel, 83, 2169-2175;
- BADRE, S.; GONÇALVES, C.C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O.C., (2006); “Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen”; Fuel 85, 1-11;
- BANSAL V., KRISHNA G. J., CHOPRA A., SARPAL A. S., (2007). “Detailed Hydrocarbon Characterization of RFCC Feed Stocks by NMR Spectroscopic Techniques”.Energy & Fuels, 21, 1024-1029;
- BARKER, C., (1985). “Origin, Composition and Properties of Petroleum”, em: ”Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses”, editado por E.C Donaldson, G.V. Chilingarian & T.F. Yen, Elsevier, Amsterdam;
- BAUGET, F.; LANGEVIN, D.; LENORMAND, R.; (2001). “Effects of Asphaltenes and Resins on Foamability of Heavy Oil”. Paper SPE-2001 (71504) Presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition in New Orleans, Lousiana;
- BESTOUGEFF, M. A., BYRAMJEE, R. J. (1994). “Chemical Constitution of Asphaltenes”, in Yen,T. F & Chilingarian, G. V. (Editors), Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science, 40, Chap.3, 67-93;
- BOUSSINGAULT, J.B., (1837). Ann. Chem. Phys. (64), 141. Citado por SHEU (2002);
- BRASIL, N. I.; (2003). “Destilação do Petróleo”. PETOBRAS/RH/UC/DTA;
- CALDAS, J. N. (1997), “Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Floculação dos Asfaltenos”, Dissertação de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro;

- CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L.; (1995). “Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins”. Energy & Fuels, 9, 225-230;
- CALEMMA, V.; RAUSA, R.; D’ANTONA, P.; MONTANARI, L.; (1998). “Characterization of Asphaltenes Molecular Structure”. Energy & Fuels, 12 (2), pp. 422-428;
- CARNAHAN, N. F., (1989). “Paraffin Deposition in Petroleum Production” – Journal of Petroleum Technology, v 41, 1024-1025;
- CARVALHO, C.C.V., (2003). “Extração e Fracionamento da Asfaltenos de Petróleo”. 100p.Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro;
- DEO, M. D.; OH, K.; RING, T. A., (2004). “Asphaltenes Aggregation in Organic Solvents”. Journal of Colloid and Interface Science, 271, 212-219;
- DUDA Y., LIRA-GALEANA C., (2006). “Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation”. Fluid Phase Equilibria 241 , 257–267;
- FARIA, F.R.D., (2003). “Caracterização de Petróleos: Influencia do Numero de Componentes no Cálculo de Processos”. 55p. Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro;
- GAUTHIER T., DANIAL-FORTAIN P., MERDRIGNAC I., GUIBARD I., ANNE-AGATHE QUOINEAUD, **(2008)**. “Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues”.Catalysis Today 130, 429–438;
- GONÇALVES, M. L.; (2002). “Estudo do Comportamento Térmico de Asfaltenos de um Petróleo Brasileiro”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo;
- GONÇALVES M. L. A., RIBEIRO D. A., TEIXEIRA A. M. R. F., TEIXEIRA M.G., **(2007)**. “Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues”. Fuel 86 619–623;
- GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. (1999). “Petroleum Asphaltene Molecular Size and Structure”. Preprints of Symposia, 218th, ACS National Meeting, 44;

- GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. (2000). “Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources” Energy & Fuels 14, 677-684;
- HASSAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A.; (1983). “Structural Characterization of Heavy Saudi Arabian Crude by N.M.R. Spectroscopy”, Fuel, Vol.62, 518-523;
- IP 143/90 ou ASTM 6560 “Asphaltene (Heptane Insolubles) in Petroleum Products”, in “Standards for Petroleum and its Products”, pp. 143.1-143.7, Institute of Petroleum, London, UK;
- KHARRAT ABDEL M., ZACHARIA JOSE, CHERIAN V. JOHN, ANYATONWU ALLWELL, (2007). “Issues with Comparing SARA Methodologies”. Energy & Fuels 2007, 21, 3618–3621;
- KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; (2003a). “Aggregation and solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions”. Journal of Colloid and Interface Science, 267, 178-193;
- KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; (2003 b). “Effects of Petroleum Resins on Asphaltenes Aggregation and Water-in-Oil Emulsion Formation”. Colloids and Surfaces, 220, 9-27;
- KOWALEWSKI, I.; VANDENBROUCKE, M.; HUE, A. Y.; TAYLOR, M. J.; FAULON, J. L.; (1996). “Preliminary Results on Molecular Modeling of Asphaltenes Using Structure Elucidation Programs in Conjunction with Molecular Simulation Programs”. Energy & Fuels, 10 (1), 97-107;
- LEON, O., ROGEL, E.; ESPIDEL, J., (2000). “Asphaltenes: Structural Characterization, Self Association and Stability Behavior” Energy & Fuels. 14, 6-10;
- LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E.; (2001). “Amphiphile Adsorption on Asphaltenes Particles: Adsorption Isotherms and Asphaltene Stabilization”. Colloids and Surfaces,189, 123-130;
- LEONTARITIS, K. J., (1989). ”Asphaltene Deposition: A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches”. Production Operations Symposium, SPE 18892, 1-15;
- MARCUSSON, J., (1931). “Die naturlichen and kunstlichen asphalte”. Engelmann, Leipzig. Citado por Yen e Chinligarian (2000) e Sheu (2002);

- MARIANO, J.B., (2005). “Impactos Ambientais do Refino de Petróleo”.Editora Interciência – Rio de Janeiro;
- MENECHINI P. O., (2006). “Extração, separação e caracterização de frações pesadas de petróleo” Tese de Mestrado. Escola de Química/UFRJ;
- MERDRIGNAC I., ESPINAT D., **(2007)**. “Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions:the State of the Art”. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62, No. 1, pp. 7-32;
- MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, C. L., **(2003)** “Molecular Size of Asphaltene Fractions Obtained from Residuum Hydrotreatment”. Fuel, 82, 1075-1084;
- MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J. M.; ARAY, Y.; (1999). “Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins”. Energy & Fuels, 10, 68-76;
- MURGICH, J; (2002) “Intermolecular Force in Aggregates of Asphaltenes and Resins”. Petroleum Science and Technology, 20, 1029-1043;
- NELLENSTEYN, F.J., (1933). “The colloidal structure of bitumen”, In The Science of Petroleum, Oxford Press, London, vol.4, 2760;
- NORMURA, m.; ARTOK, I.; SU, Y.; HIROSE, Y.; HOSOKWA, M.; MURATA, S., (1999). “structure and reactivity of Petroleum-Derived asphaltene”. Energy & Fuels, 13 92), 287-296;
- PHILP, R. P.; BISHOP, A.N., (1996). “Reservoir Geochemistry: Concepts, Applications and Results” – Oklahoma Geological Survey Circular 98, 188-195;
- PRYANTO, S., MANSOORI, G.A., SUWONO, A., (2001). “Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent”. Chemical Engineering Science, 56, 6933-6939;
- RAHIMI. P. M. e GENTZIS, T.; (2003). “Thermal Hidrocraking of Cold Lake Vacuum Bottoms Asphaltenes ad Their Subcomponents”. Fuel Processing Technology,80, 69-79;
- ROGEL, E.J.; (2000). “Simulation of Interactions in Asphaltenes Aggregates”. Energy & Fuels, 14, 566-574;

- SALAZAR, R. K.; BLOHM, N.; MOLINA, R., (1995). “Asphaltene Deposition: Experience in Deep Production Wells, Boqueron Field, Northeastern Venezuela” – International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, ISCOP, 168-179;
- SATYA S., ROEHNER R. M., DEO M. D., HANSON F. V., **(2007)** “Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics”, *Energy & Fuels*, *21,* 998-1005;
- SATO, S.; TAKANOHASHI, T.; TANAKA, R.; (2001). “Structural Analysis of a Fused Aromatic Ring System by the Combination of 13C-NMR and DEPT Techniques”. 222nd ACS National Meeting, Fuel Chemistry Division Preprints, 46(2), 353-354;
- SCHABRON JOHN F., ROVANI JOSEPH F. JR., (2008). “On-column precipitation and re-dissolution of asphaltenes in petroleum residual”. Fuel 87 165–176;
- SHEU, E.Y., (2002). “Petroleum asphaltene properties, characterization and issues”, Energy and Fuels, 16, 74 – 82;
- SIDDIQUI, M. N. (2003). “Alkylation and oxidation Reactions of Arabian Asphaltenes”. Fuel 82, 1323-1329;
- SILVA, S.M.C., (2003). “Estudo Experimental do Tamanho de Asfaltenos Dispersos em Meios Solventes e Petróleo”, 123 p. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro;
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C., MORRILL T.C. (1994); “Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos”. 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro;
- SISKIN M., KELEMEN S. R., EPPIG C. P., L. D. BROWN L. D., AFEWORKI M., (2006). “Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking” Energy & Fuels , 20, 1227-1234;
- SKOOG, D.A.; HOOLER, F.G.; NIEMAN, T.A., (2002). Princípios de Análise Instrumental. Bookman, 5a edição, Porto Alegre;

- SPEIGHT, J. G.; LONG R.B., (1981). “On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes”, “Chemistry of Asphaltenes”, Bunger, J.W.; Li, N.C., (Editors), American Chemical Society, Washington;
- SPEIGHT, J. G.; LONG R.B.; TROWBRIDGE, T.O., (1984). “Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstock’s” Fuels, 63, 616-621;
- SPEIGHT, J. G., (1992) “Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implications for Processing”. Kentucky University e U.S. DOE EAST, oil Shale Symposium Proceedings, 177;
- SPEIGHT, J. G.; LONG R.B., (1995). “The concept of asphaltene revisited” AICHE: Spring National Meeting Preprint, 78a;
- SPEIGHT, J. G; YEN, T.F.; CHINLIGARIAN, G.V., (1994). “Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes”. Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science, v. 40, p. 7-61, Elsevier Science, Amsterdam;
- SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., (1999) “Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation”. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 53-66;
- SPEIGHT, J. G., (1999 a) “The Chemistry and Technology of Petroleum. New York. 3rd Edition, Marcel Dekker;
- SPEIGHT, J. G.; (1999 b). “The Chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations”. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 3-15;
- SPEIGHT, J. G.; (2001). “Handbook of Petroleum Analysis.” John Wiley & Sons, Laramie, Wyoming;
- TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C.M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, T., (2003).”Decifrando a Terra” – São Paulo: USP - Oficina de Textos;
- THOMAS, J.E. (ORGANIZADOR), (2001). “Fundamentos de engenharia de petróleo”. – Rio de Janeiro: Editora Interciência: PETROBRAS;
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H.; (1978). “Petroleum formation and occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration” Editor: Springer-Verlog, Berlin, Heidelberg;

- WANG, J.; FAN, T.; BUCKLEY, J. S.; **(2002)**. “Evaluating Crude Oils by SARA Analysis”. Paper SPE-2002 (75228) Presented at SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium in Tulsa, Oklahoma;
- TREJO, F., ANCHEYTA J., **(2007)**. “Characterization of Asphaltene Fractions from Hydrotreated Maya Crude Oil”. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 7571-7579;
- F. TREJO F.; ANCHEYTA J.; MORGAN T. J.;, HEROD A. A., KANDIYOTI R., (2007). “Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD” Energy & Fuels 2007, 21, 2121-2128;
- WERNER, A., (1998). “Viscosity and phase behavior of petroleum fluids with asphaltenes contents”. Fluid Phase Equilibria, 147 (1-2), 343-349;
- YARRANTON, H. W. E GAFANOVA, O. V.; (2001). “The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins”. Journal of Colloid and Interface Science, 241,469-478;
- YASAR M., AKMAZ S., ALI GURKAYNAK M., (2007). “Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes”.Fuel 86 1737–1748;
- YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R.; (2000a). “Investigation of Asphaltene; Association With Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements”. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2916-2924
- YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H.; (2000b). “Water-in-Hydrocarbon Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations”. Journal of Colloid and Interface Science, 228, 52-63;
- YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y. (2002). “Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques”. Energy & Fuels, 16, 462-469;
- YEN, T.F.; CHINLIGARIAN, G.V., (2000). “Introduction to asphaltenes and asphalts”. In F.T. Yen e G.V. Chinlingarian (editors), Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science, 40B, Elsevier Science, 1-15;
- ZAJAC, G. W.; SETHI, N. K. JOSEPH, J. T.; (1994) “Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of

- www.autosuficiencia.com.br, visitado em 24/05/2007

Anexos

Anexo A.1 – Tabelas com todos os valores dos resultados de (%mm) dos resíduos de corte obtidos a partir dos petróleos **A** e **B**.

Tabela 01 – Valores dos Resultados de (%mm) dos Resíduos de Corte obtidos a partir do petróleos **A**.

Temperatura de Corte (ºC)	Corte 1 (%m/m)	Corte 2 (%m/m)	Média (%m/m)	Desvio Padrâo (%)	Intervalo de Confiança (%)	Erro (%)
270	91,15	90,05	90,60	0,78	1,08	1,19
300	89,40	89,51	89,45	0,08	0,11	0,12
320	86,66	86,12	86,39	0,38	0,53	0,61
390	76,03	77,14	76,59	0,78	1,09	1,42
420	56,32	62,10	59,21	4,09	5,67	9,58

Tabela 02 – Valores dos Resultados de (%mm) dos Resíduos de Corte obtidos a partir do petróleos **B**.

Temperatura de Corte (ºC)	Corte 1 (%m/m)	Corte 2 (%m/m)	Média (%m/m)	Desvio Padrâo (%)	Intervalo de Confiança (%)	Erro (%)
270	84,22	84,47	84,35	0,17	0,24	0,29
300	83,97	83,79	83,88	0,13	0,17	0,21
320	83,64	83,46	83,55	0,13	0,18	0,21
390	72,96	72,53	72,75	0,30	0,42	0,58
420	65,37	62,15	63,76	2,28	3,15	4,95

Anexo A.2 – Tabelas com todos os valores dos resultados dos teores dos resíduos de corte obtidos a partir dos petróleos **A** e **B**.

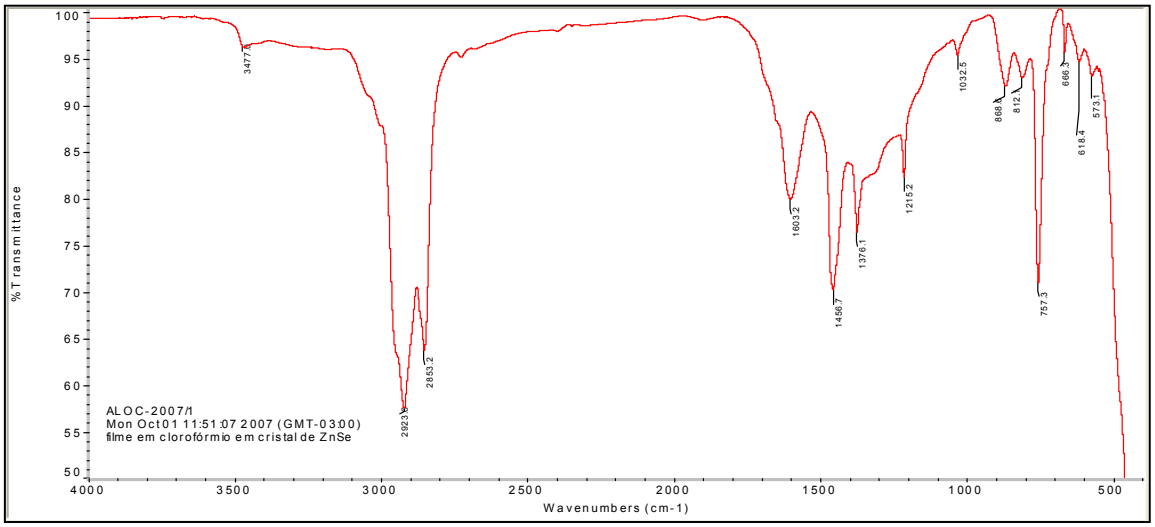
Tabela 01 – Teores dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo **A**.

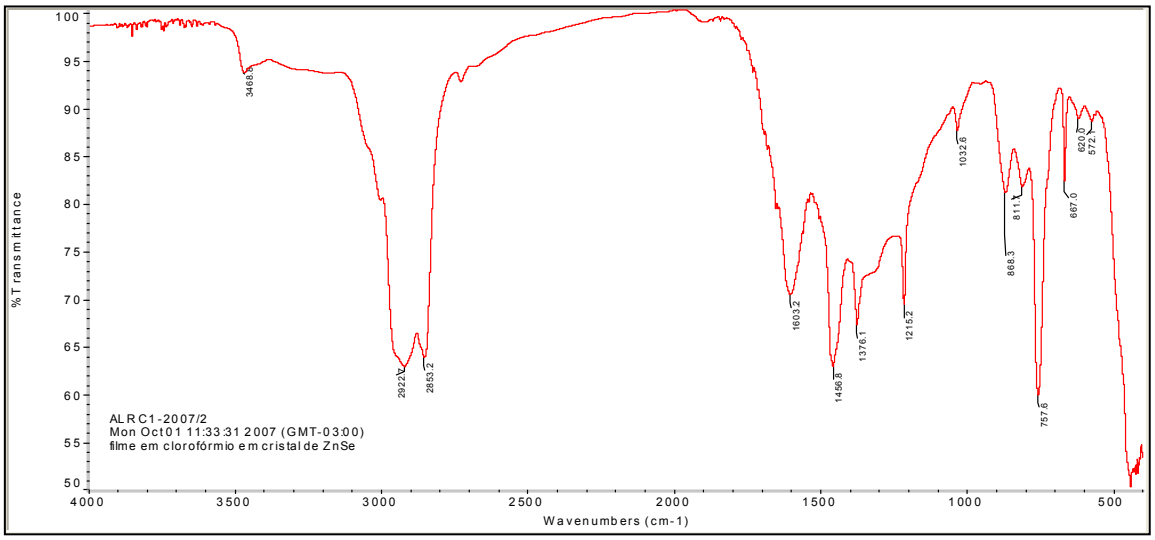
Asfaltenos	Teor de asfalteno 1 (%)	Teor de asfalteno 2 (%)	Teor Médio (M) (%)	Rendimento do Residuo de Corte (%)	Teor Médio Corrigido (%)	Desvio Padrâo (%)	Intervalo de confiança (%)	Erro (%)
ALOC	2,84	2,84	2,84	0,00	2,84	0,00	0,00	0,06
ALRC1	3,35	3,22	3,29	90,60	2,98	0,09	0,13	3,88
ALRC2	3,44	3,47	3,46	89,45	3,09	0,02	0,03	0,85
ALRC3	3,59	3,34	3,47	86,39	2,99	0,18	0,24	7,07
ALRC4	3,68	3,77	3,73	76,59	2,85	0,06	0,09	2,37
ALRC5	6,91	7,17	7,04	59,21	4,17	0,18	0,25	3,62

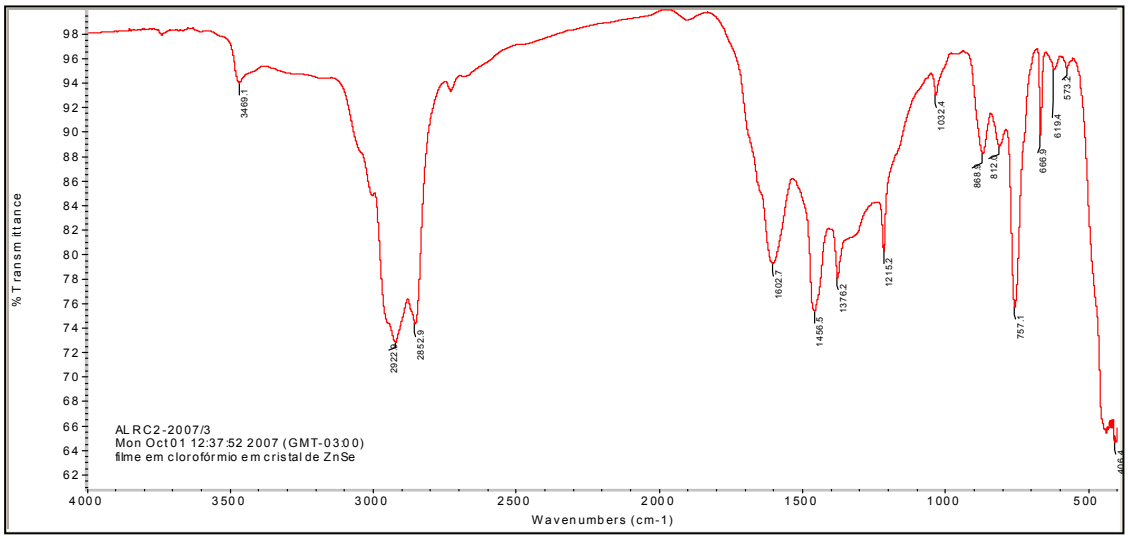
Tabela 01 – Teores dos asfaltenos obtidos pela ASTM 6560-00 para cada resíduo de temperatura de corte proveniente do petróleo **B**.

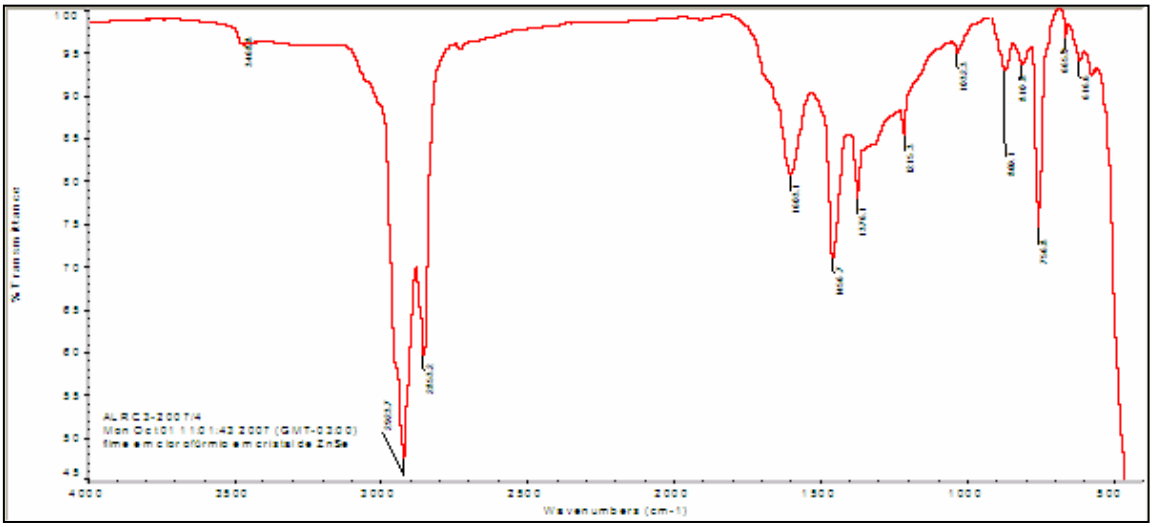
Asfaltenos	Teor de asfalteno 1 (%)	Teor de asfalteno 2 (%)	Teor Médio (M) (%)	Rendimento do Residuo de Corte (%)	Teor Médio Corrigido (%)	Desvio Padrâo (%)	Intervalo de confiança (%)	Erro (%)
ABOC	2,13	2,24	2,19	0,00	2,19	0,08	0,11	5,03
ABRC1	2,62	2,48	2,55	84,22	2,15	0,10	0,14	5,38
ABRC2	3,06	3,07	3,07	83,88	2,57	0,01	0,01	0,32
ABRC3	2,69	2,76	2,73	83,55	2,28	0,05	0,07	2,52
ABRC4	3,48	3,60	3,54	72,75	2,58	0,08	0,12	3,32
ABRC5	5,08	5,09	5,09	63,76	3,24	0,01	0,01	0,19

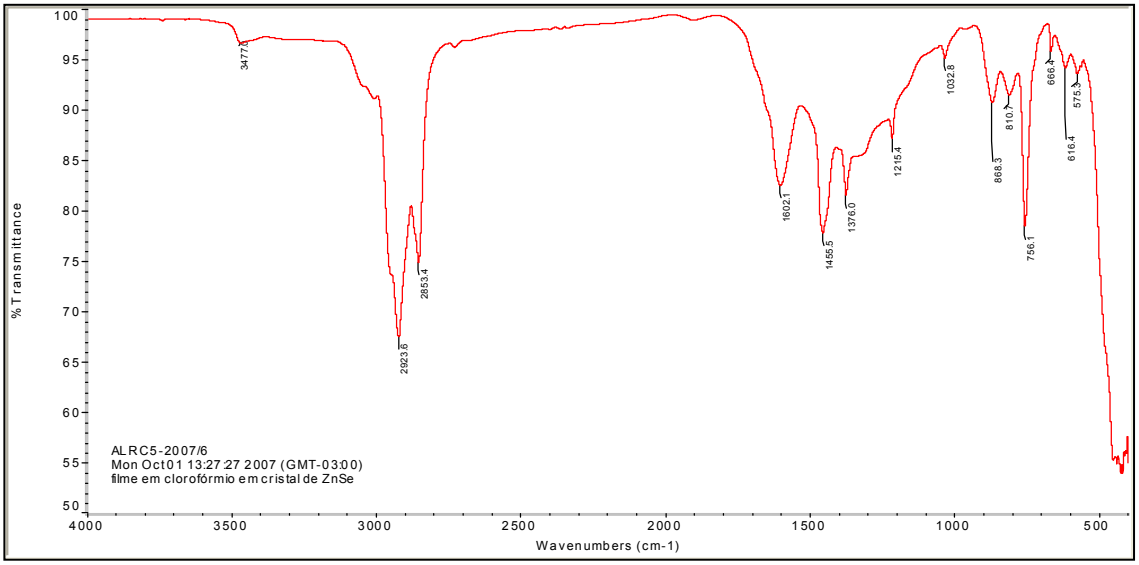
Anexo A.3 – Espectros de Infravermelho dos asfaltenos obtidos a partir dos petróleos **A** e **B**.

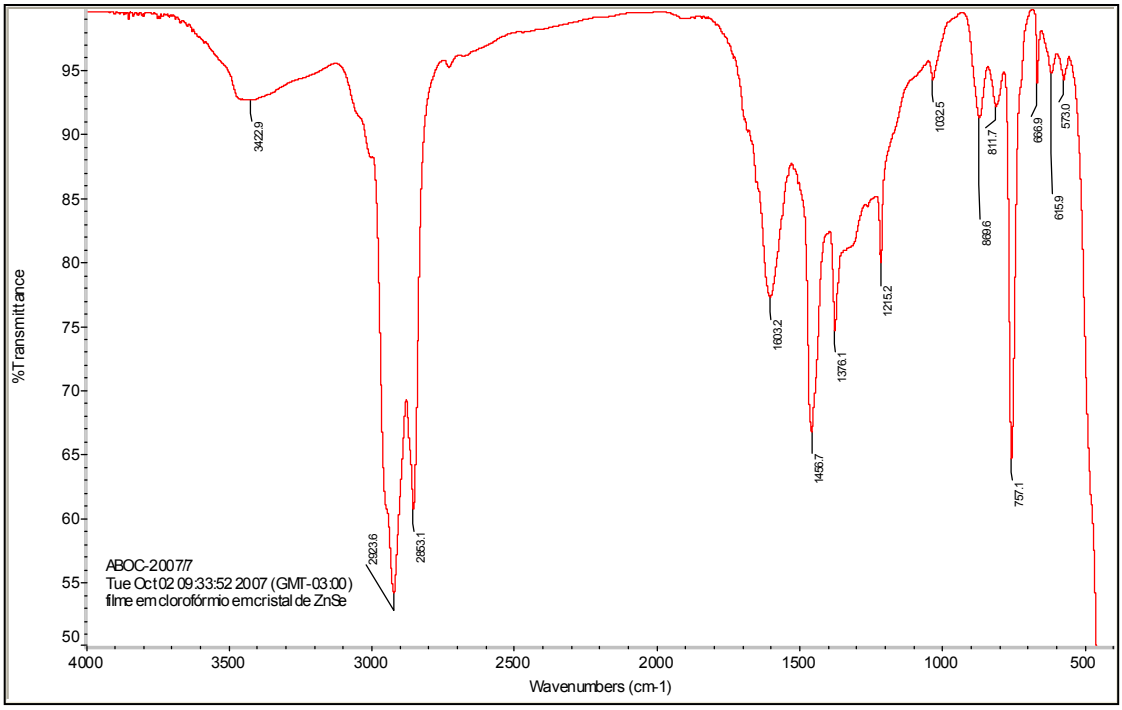


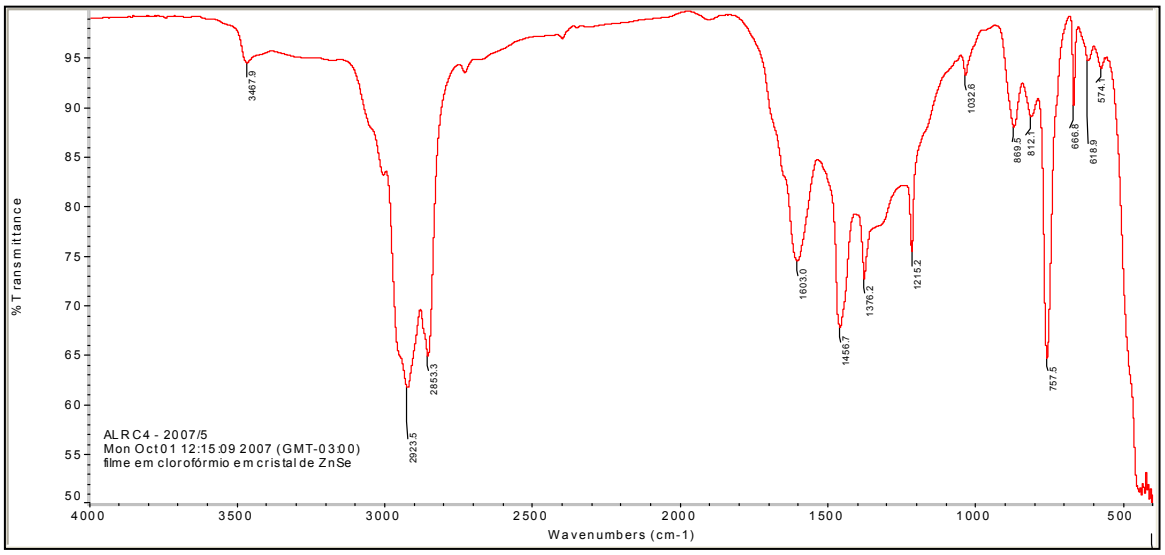


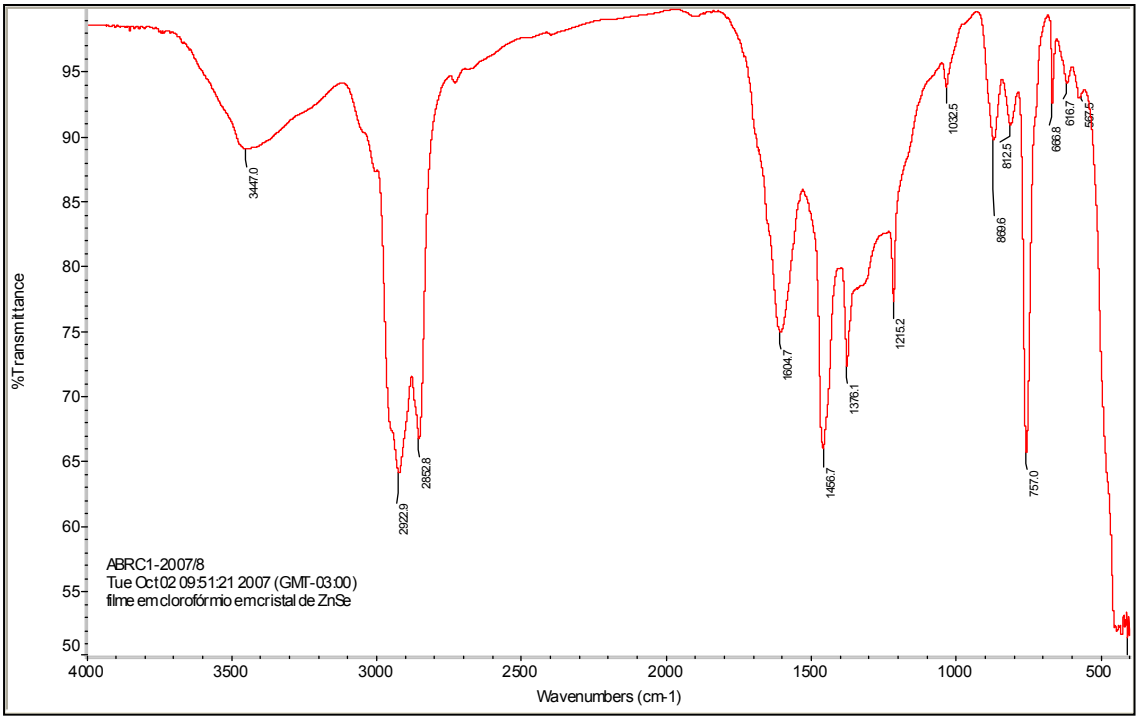


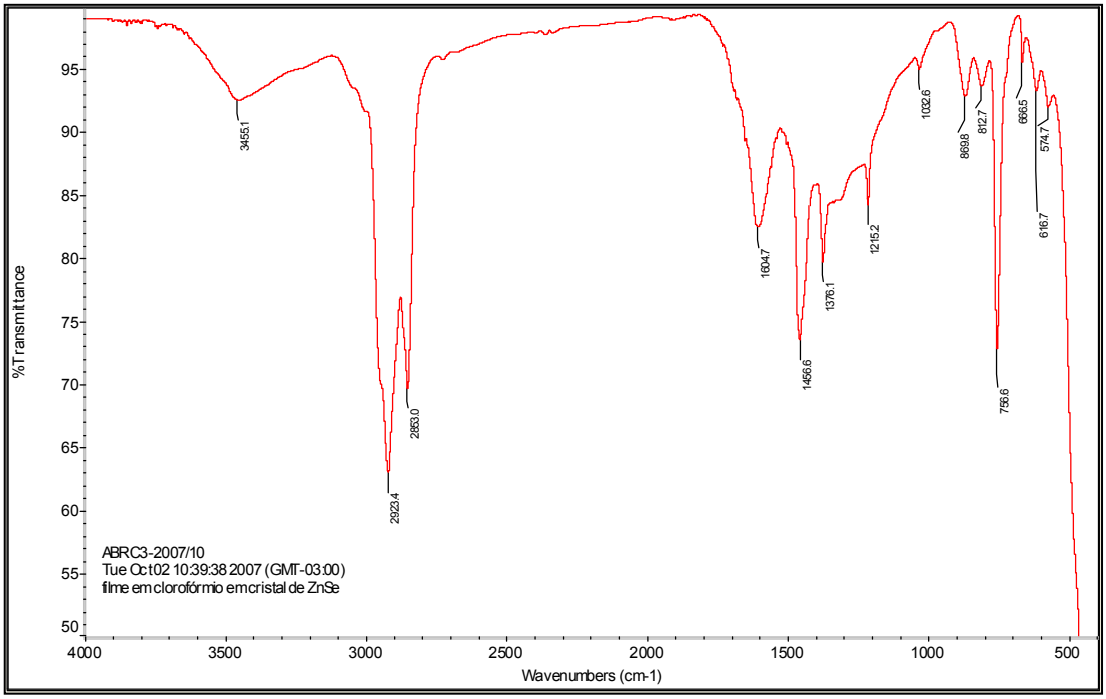

% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
ALRC5-2007/4
Mon Oct 01 11:01:43 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

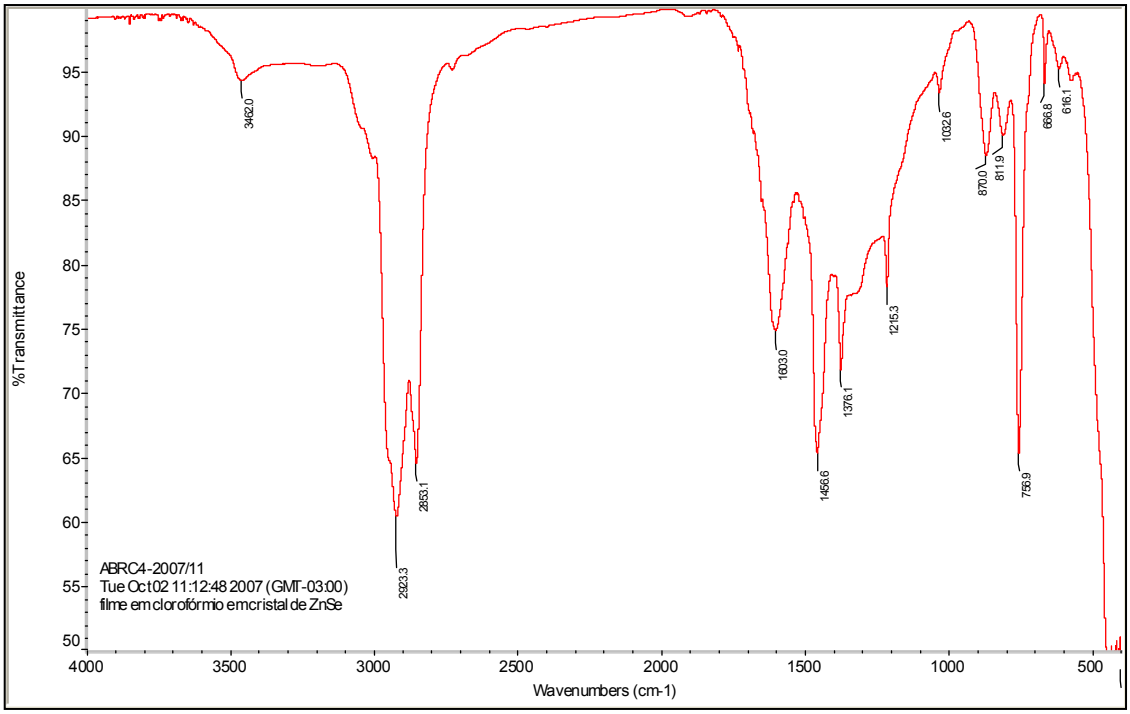

% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3477.8
2923.8
2853.4
1602.1
1455.5
1376.0
1215.4
1032.8
868.3
810.7
756.1
666.4
616.4
575.3
ALRC5-2007/6
Mon Oct 01 13:27:27 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

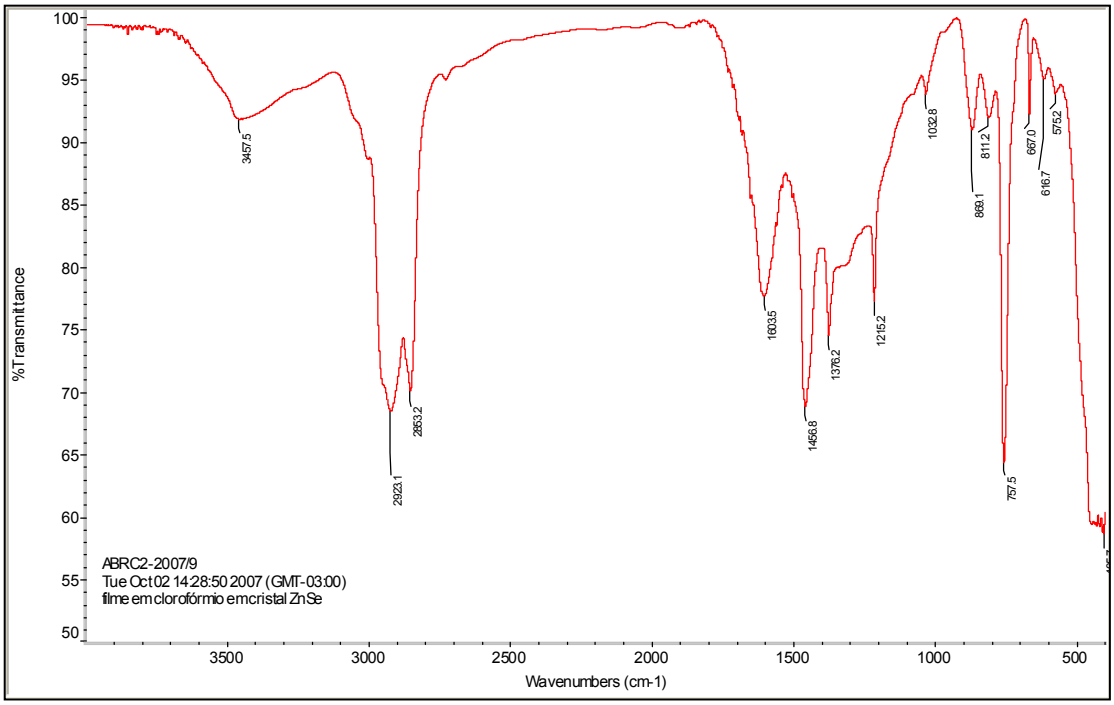

%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3422.9
2923.6
2853.1
1603.2
1456.7
1376.1
1215.2
1032.5
869.6
811.7
757.1
666.9
615.9
573.0
ABOC-2007/7
Tue Oct 02 09:33:52 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

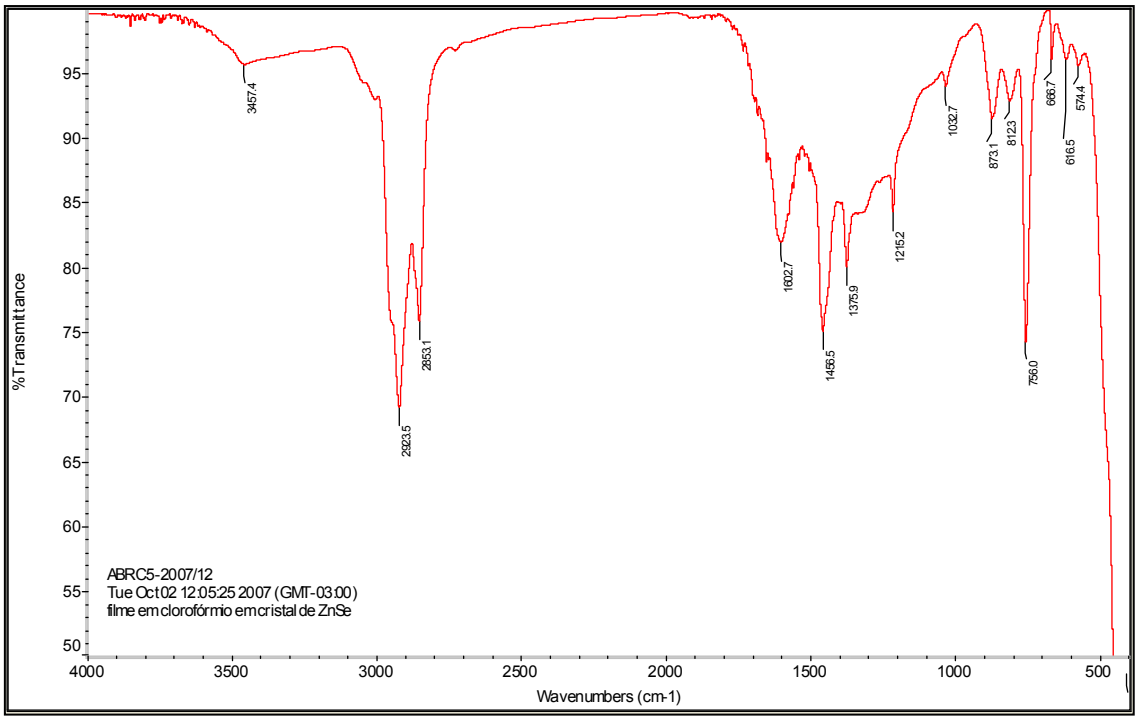

% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3467.9
2923.5
2853.3
1603.0
1456.7
1376.2
1215.2
1032.6
869.5
812.1
757.5
666.8
618.9
574.1
ALRC4 - 2007/5
Mon Oct 01 12:15:09 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe


%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3447.0
2922.9
2852.8
1604.7
1456.7
1376.1
1215.2
1032.5
869.6
812.5
757.0
666.8
616.7
567.5
ABRC1-2007/8
Tue Oct 02 09:51:21 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

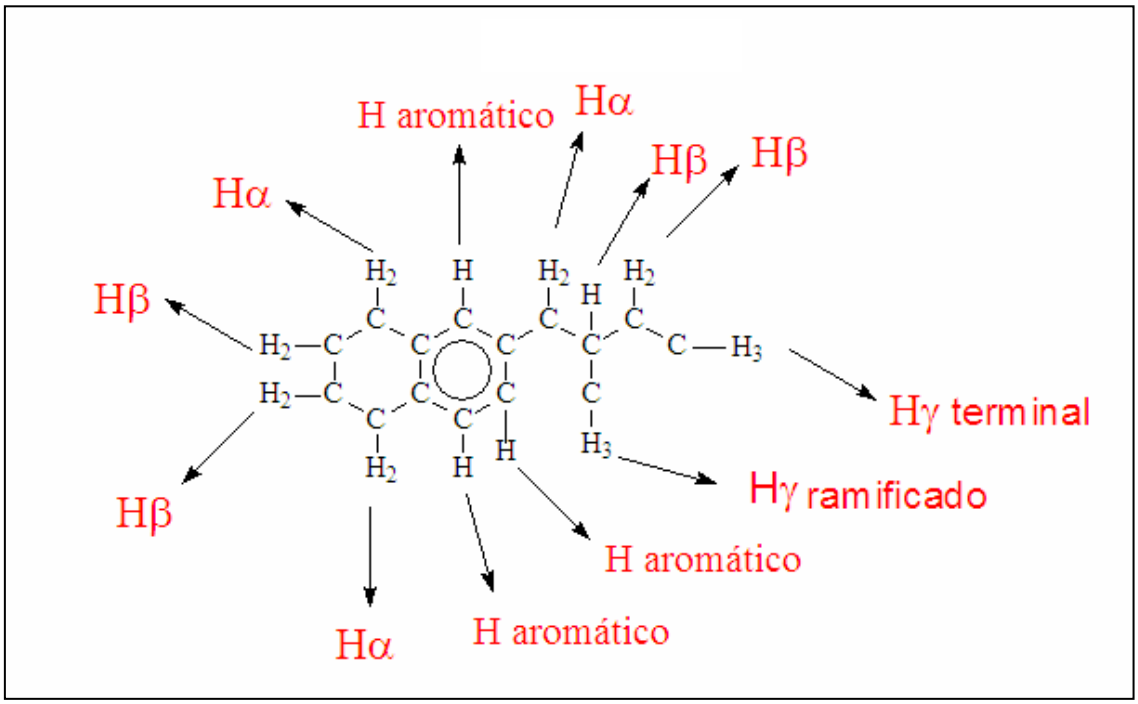

%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3455.1
2923.4
2853.0
1604.7
1456.6
1376.1
1215.2
1032.6
869.8
812.7
756.6
666.5
616.7
574.7
ABRC3-2007/10
Tue Oct 02 10:39:38 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe


%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3462.0
2923.3
2853.1
1603.0
1456.6
1376.1
1215.3
1032.6
870.0
811.9
756.9
666.8
616.1
ABRC4-2007/11
Tue Oct 02 11:12:48 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

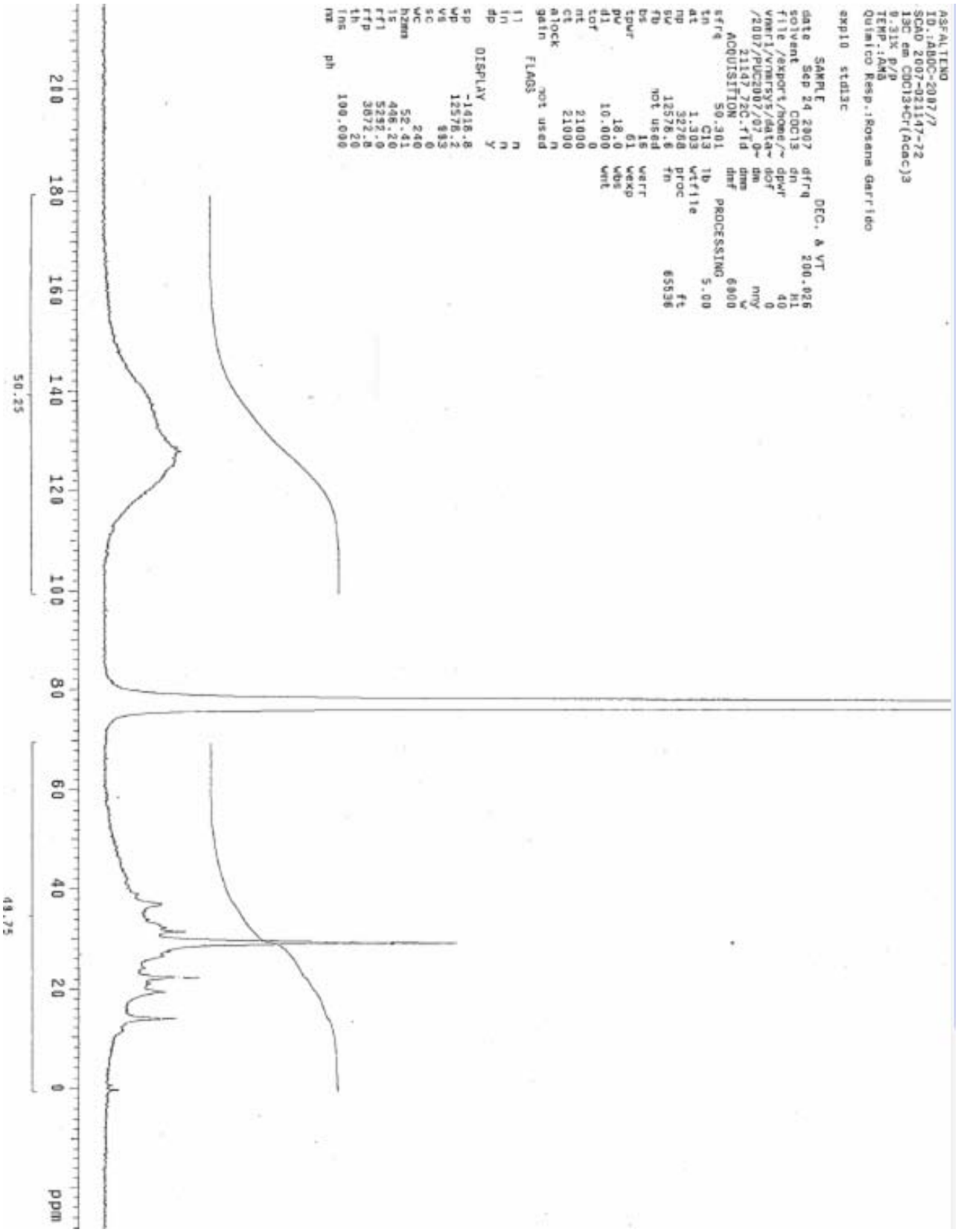

%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3457.5
2923.1
2853.2
1603.5
1456.8
1376.2
1215.2
1032.8
869.1
811.2
757.5
667.0
616.7
575.2
ABRC2-2007/9
Tue Oct 02 14:28:50 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal ZnSe

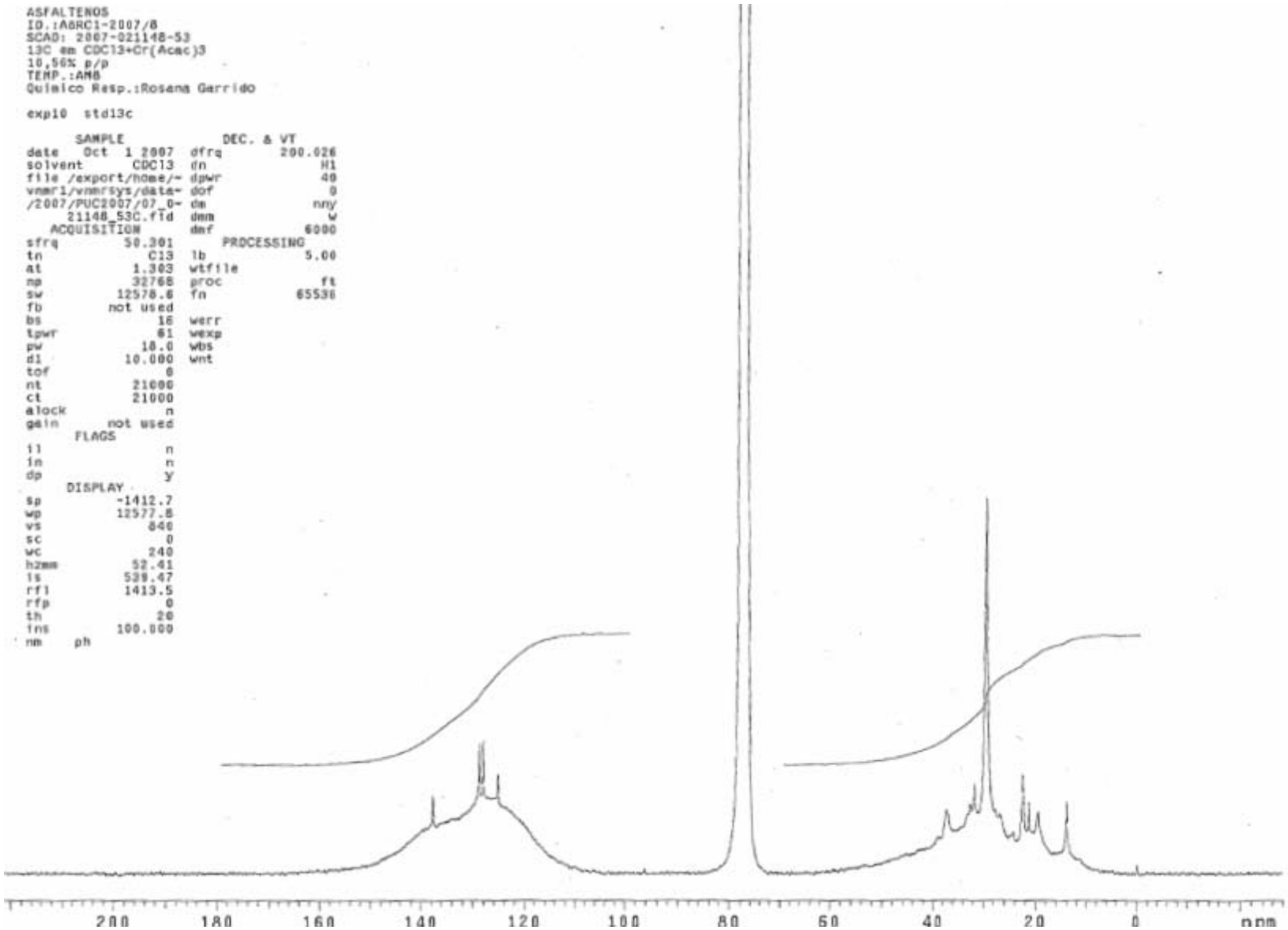

%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3457.4
2923.5
2853.1
1602.7
1456.5
1375.9
1215.2
1032.7
873.1
812.3
756.0
668.7
616.5
574.4
ABRC5-2007/12
Tue Oct 02 12:05:25 2007 (GMT-03:00)
filme em clorofórmio em cristal de ZnSe

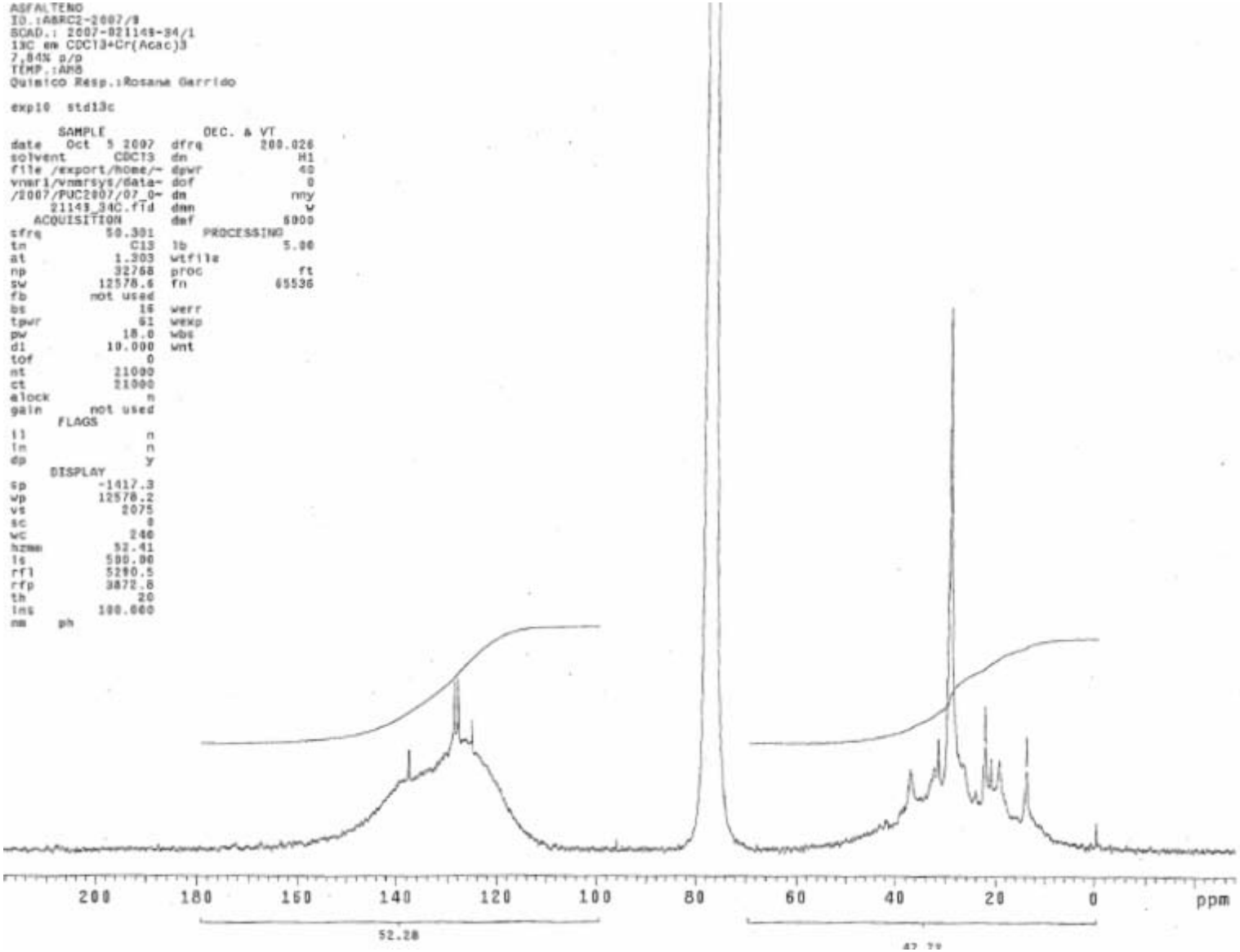
Anexo A.4 – Moléculas hipotéticas de asfaltenos contendo todos os hidrogênios especificados para um melhor entendimento.

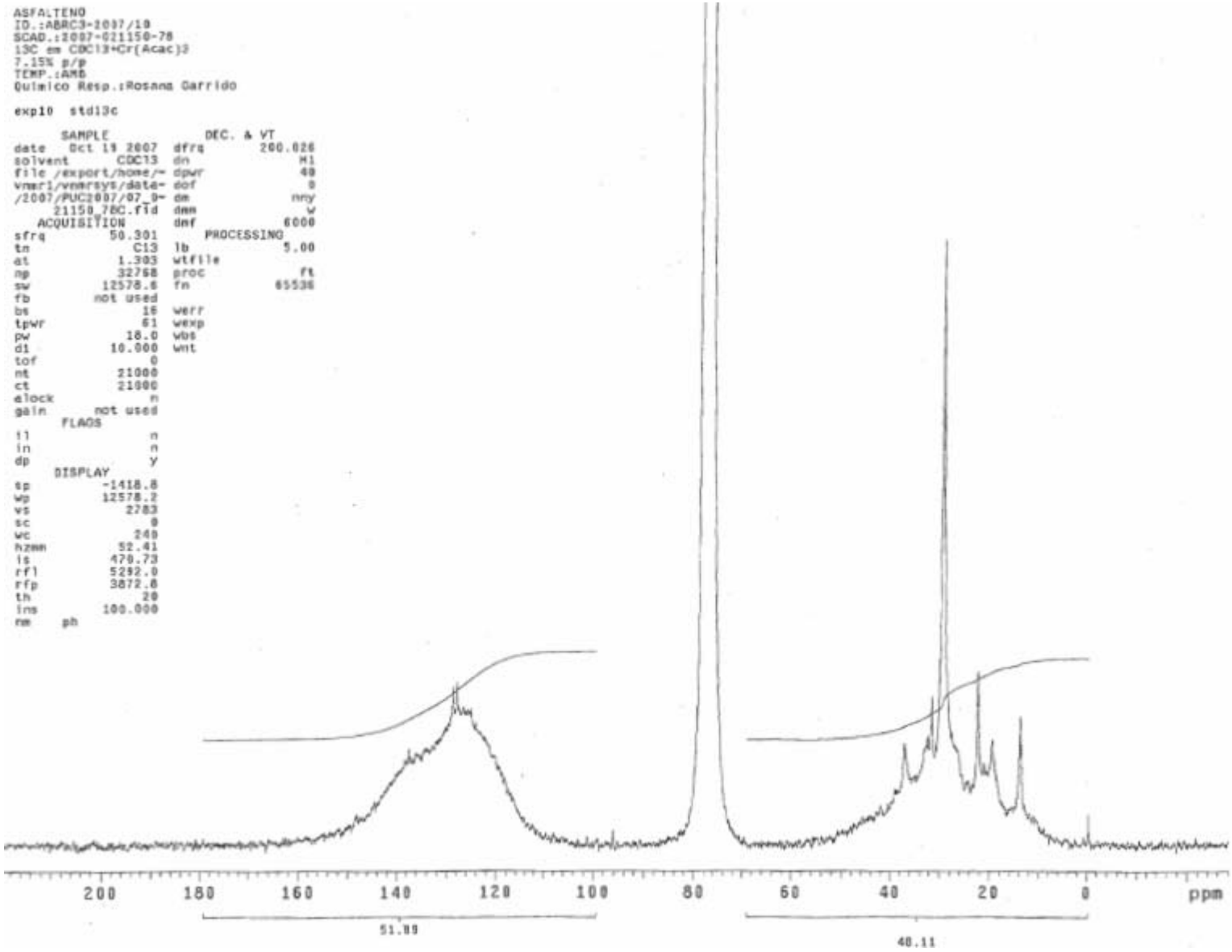


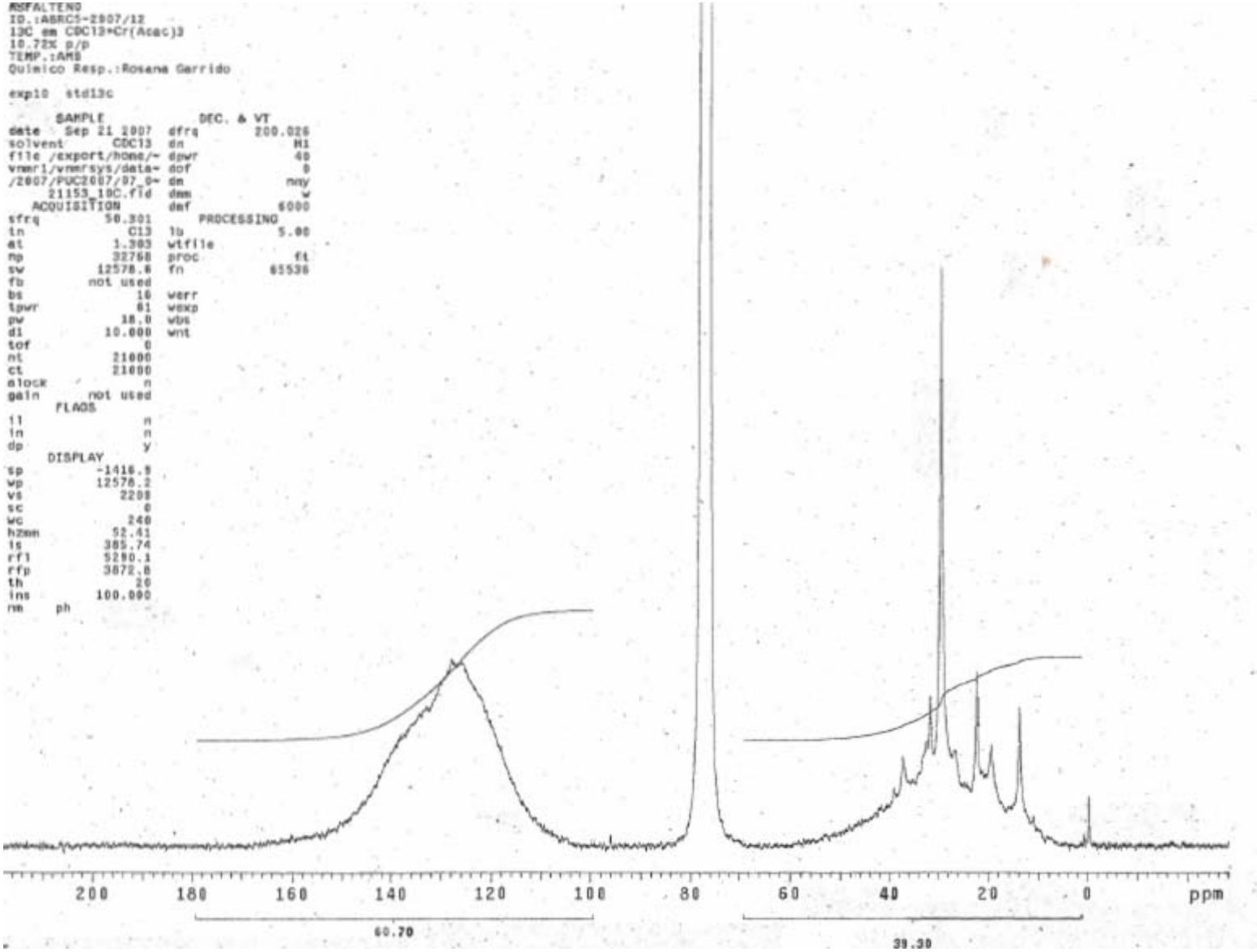
Anexo A.5 – Espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C dos asfaltenos obtidos a partir dos petróleos **A** e **B**.

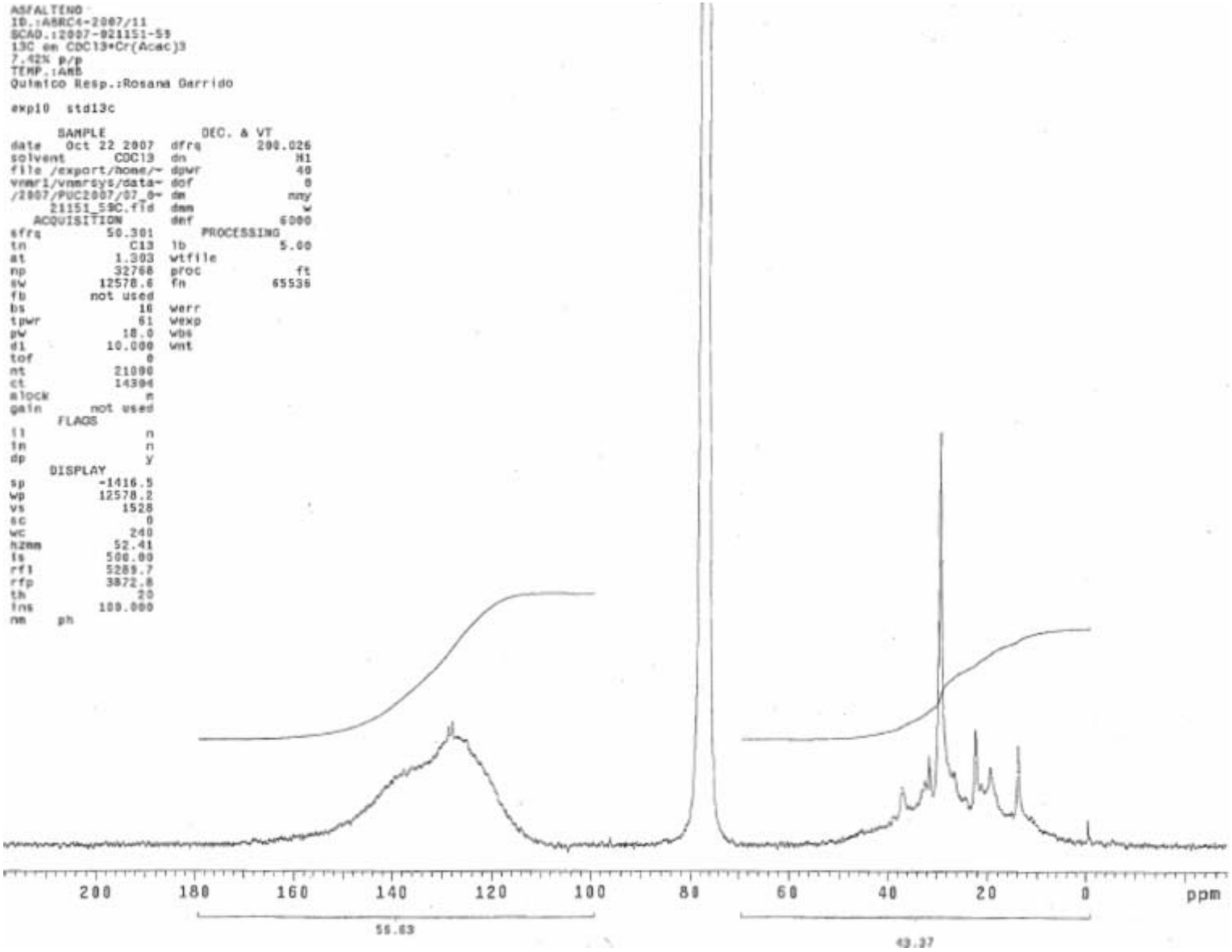


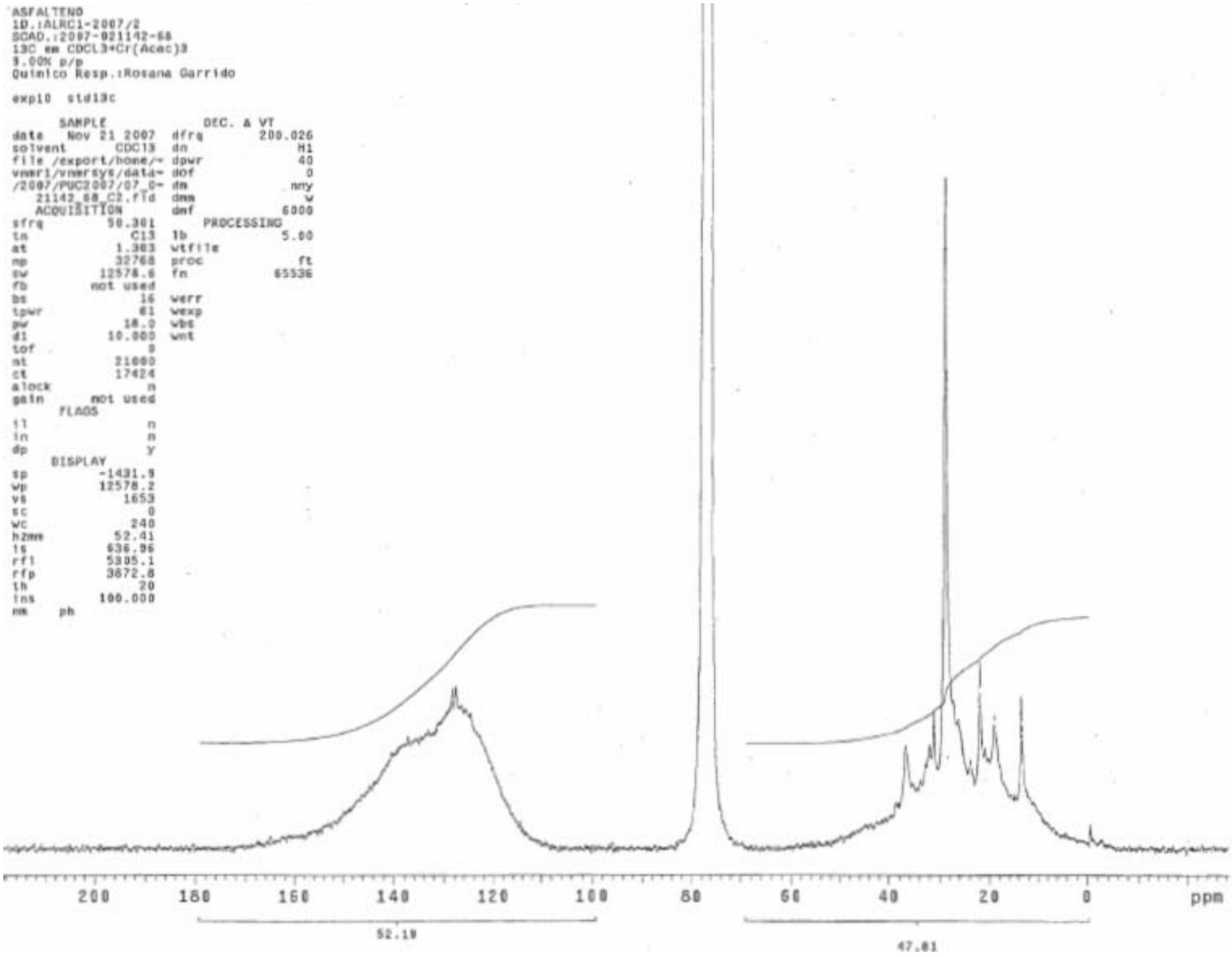

ASFALTENOS
ID.:A6RC1-2007/8
SCAD: 2007-021148-53
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
10,56% p/p
TEMP.:AMB
Químico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Oct 1 2007
solvent CDCl3
file /export/home/-
vnmr1/vnmrsys/data-
/2007/PUC2007/07_0-
21148_53C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1412.7
wp 12577.8
vs 840
sc 0
wc 240
h2mm 52.41
is 539.47
rf1 1413.5
rfp 0
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm

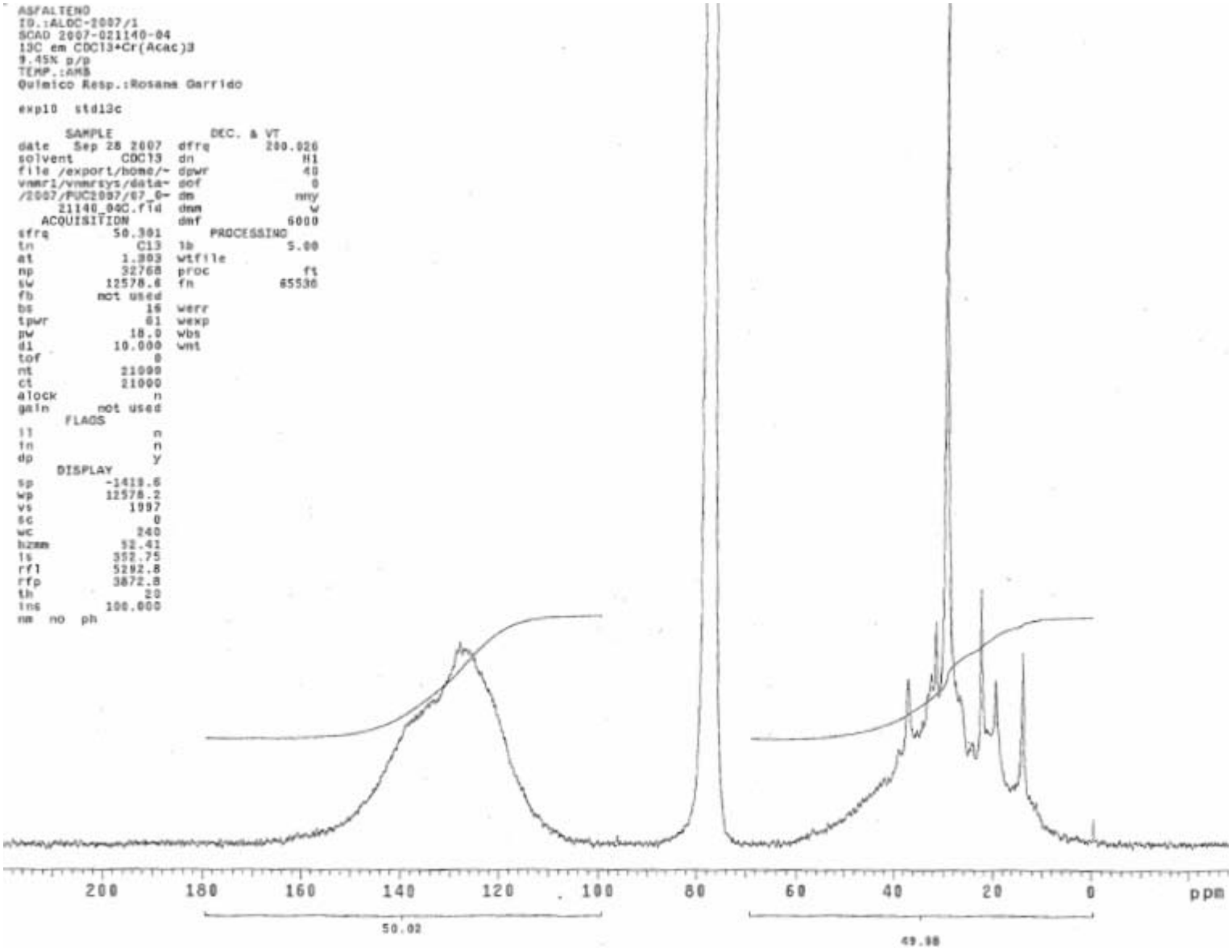

ASFALTENO
ID.:ABRC2-2007/8
SOAD.: 2007-021148-34/1
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
7,84% p/p
TEMP.:AMB
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Oct 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrl/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21148_34C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1417.3
wp 12578.2
vs 2075
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 500.00
rf1 5290.5
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
def 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
52.28


ASFALTENO
ID.:ABRC3-2007/10
SOAD.:2007-021150-78
13C en CDCl3+Cr(Acac)3
7.15% p/p
TEMP.:AMB
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Oct 19 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_9~
21150_78C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1418.8
wp 12578.2
vs 2783
sc 0
wc 249
hzmm 52.41
is 478.73
rfl 5292.0
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
51.89
40.11


MSFALTENO
ID.:ABRC5-2007/12
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
10.72% p/p
TEMP.:AMB
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Sep 21 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrl/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21153_10C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.8
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1416.9
wp 12578.2
vs 2208
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 385.74
rf1 5290.1
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
def 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
60.70
39.30


ASFALTENO
ID.:ABRC4-2007/11
SCAD.:2007-021151-59
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
7.62% p/p
TEMP.:AMB
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Oct 22 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21151_59C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 14304
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1416.5
wp 12578.2
vs 1528
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 500.00
rf1 5289.7
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
def 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
56.63
43.27


ASFALTENO
ID.:ALRC1-2007/2
SOAD.:2007-021142-68
13C em CDCL3+Cr(Acac)3
9.00% p/p
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Nov 21 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21142_68_C2.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 17424
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1431.9
wp 12578.2
vs 1653
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
ts 636.96
rf1 5305.1
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
52.19
47.81

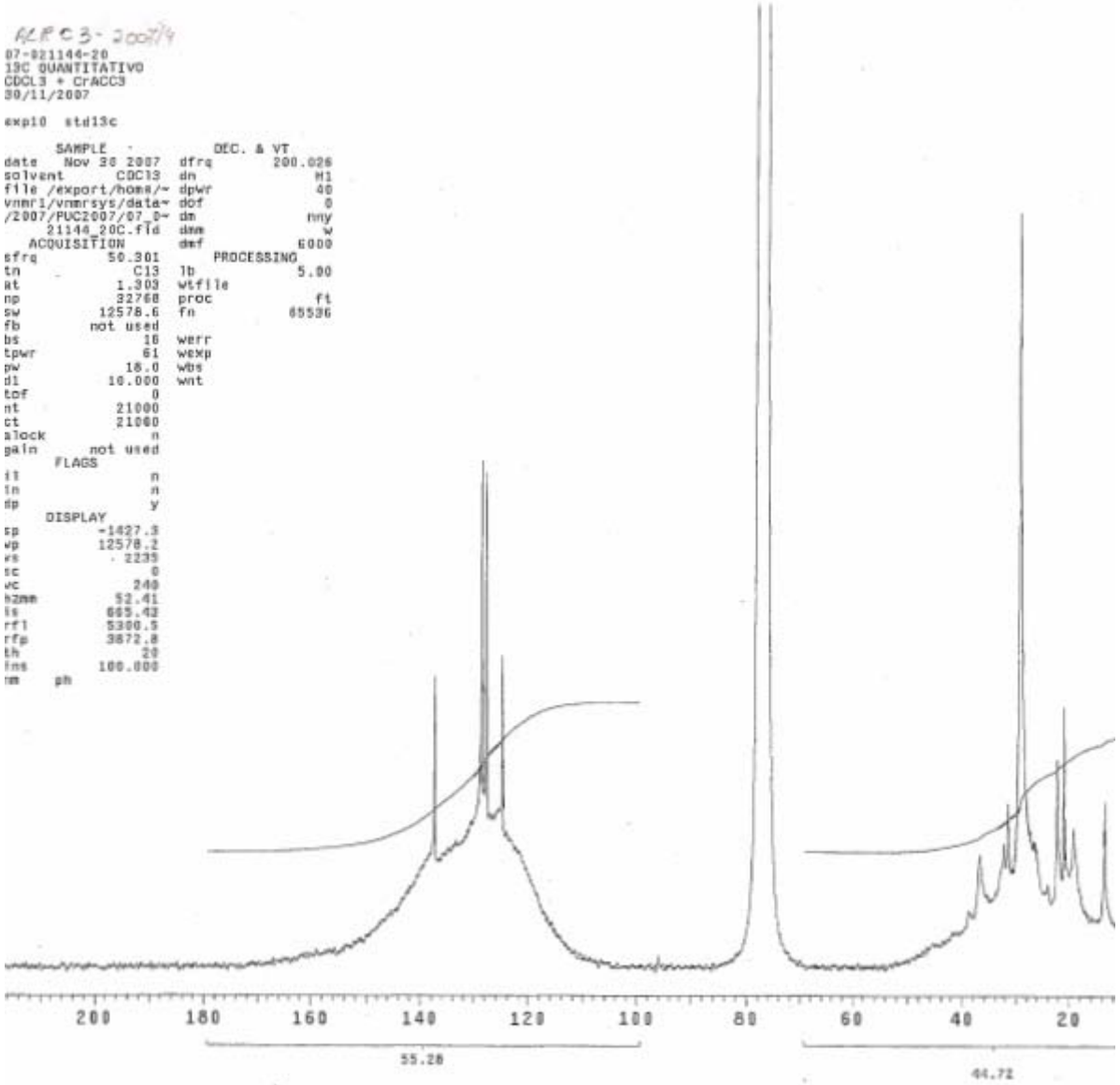

ASFALTENO
ID.:ALDC-2007/1
SCAD 2007-021140-04
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
9.45% p/p
TEMP.:AMB
Químico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Sep 28 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21140_04C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1419.6
wp 12578.2
vs 1997
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 352.75
rf1 5292.8
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm no ph
DEC. & VT
dfrq 200.020
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
50.02
49.98

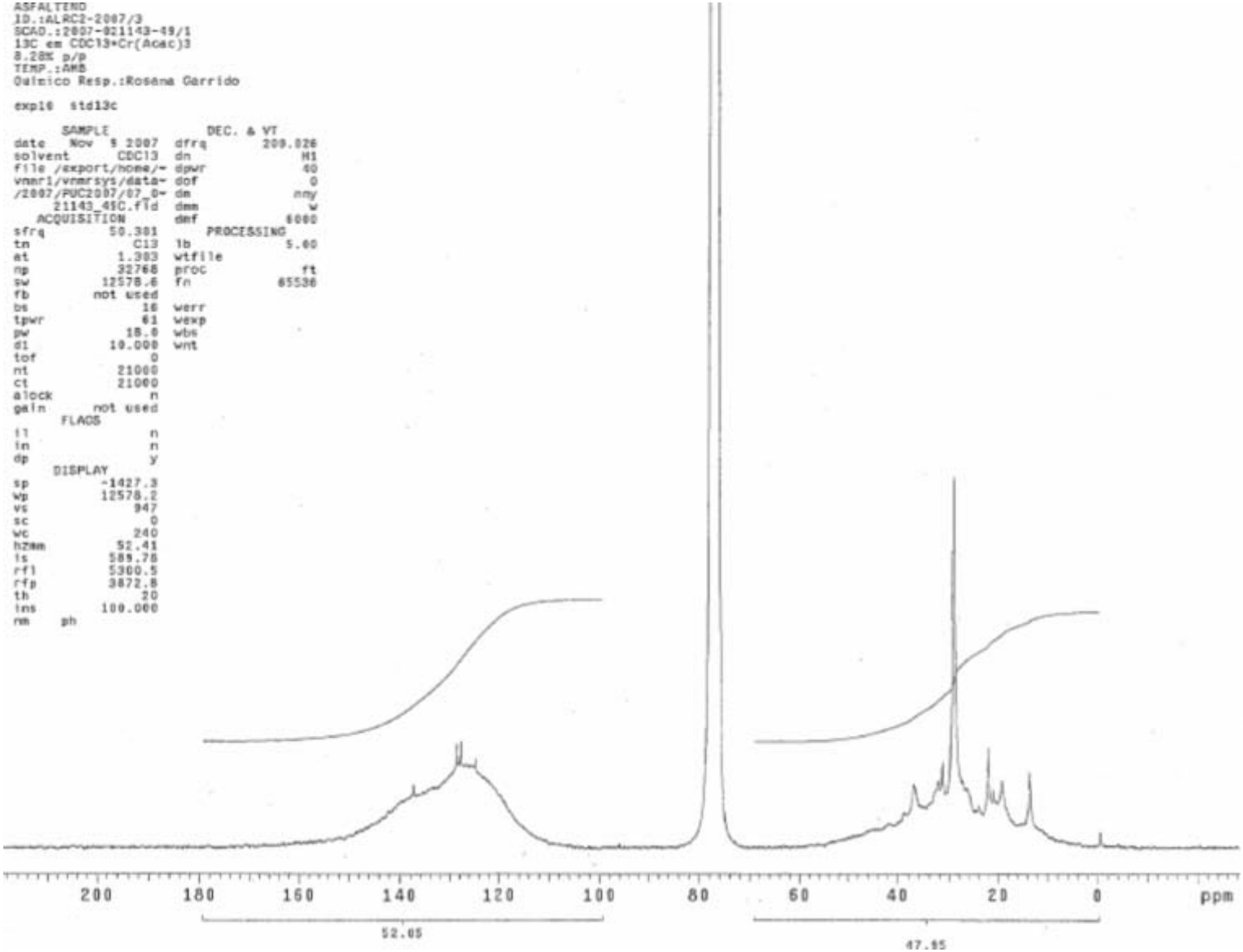
ACR C3- 2007/4

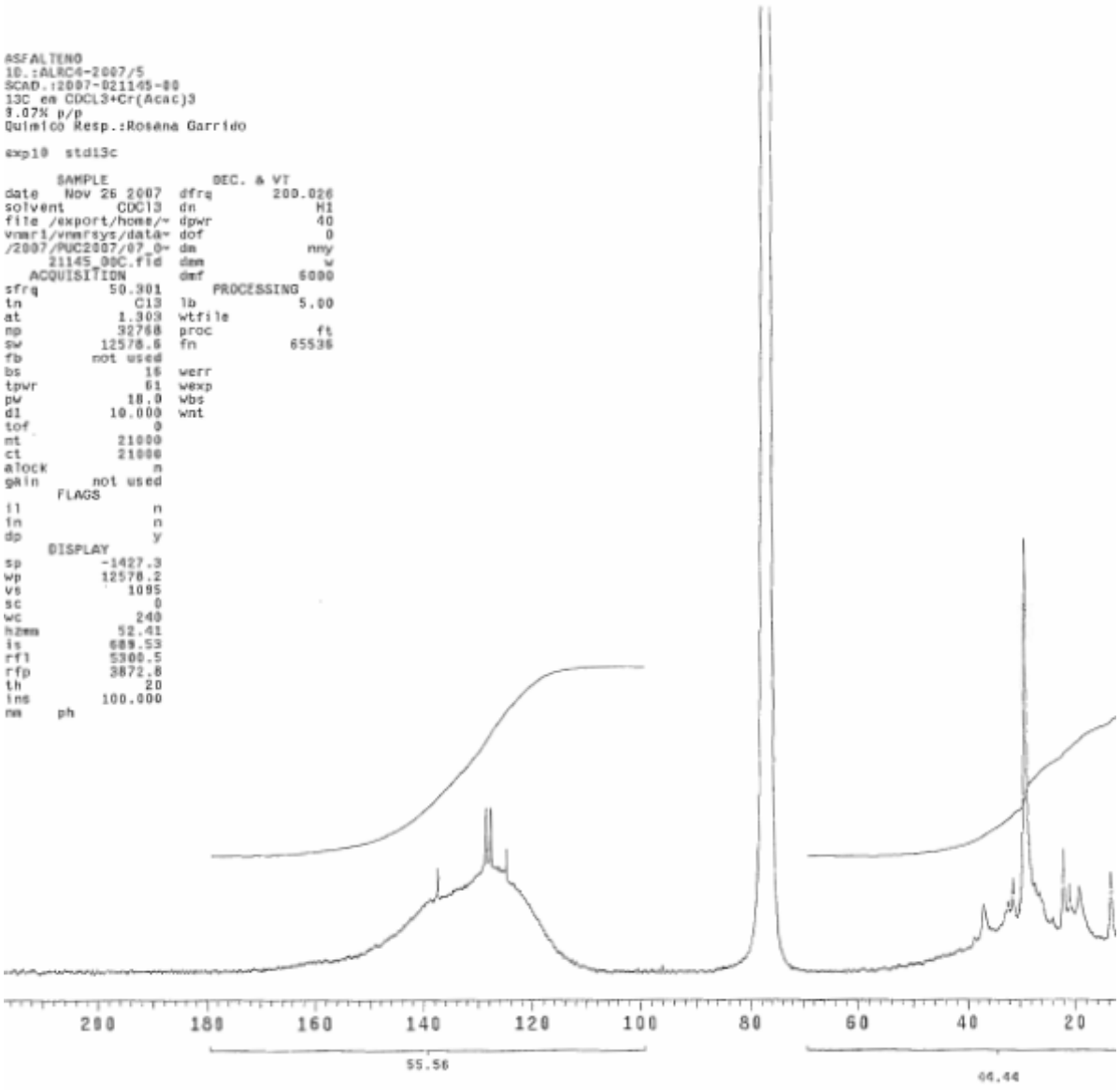
07-021144-20
13C QUANTITATIVO
CDCL3 + CrACC3
30/11/2007

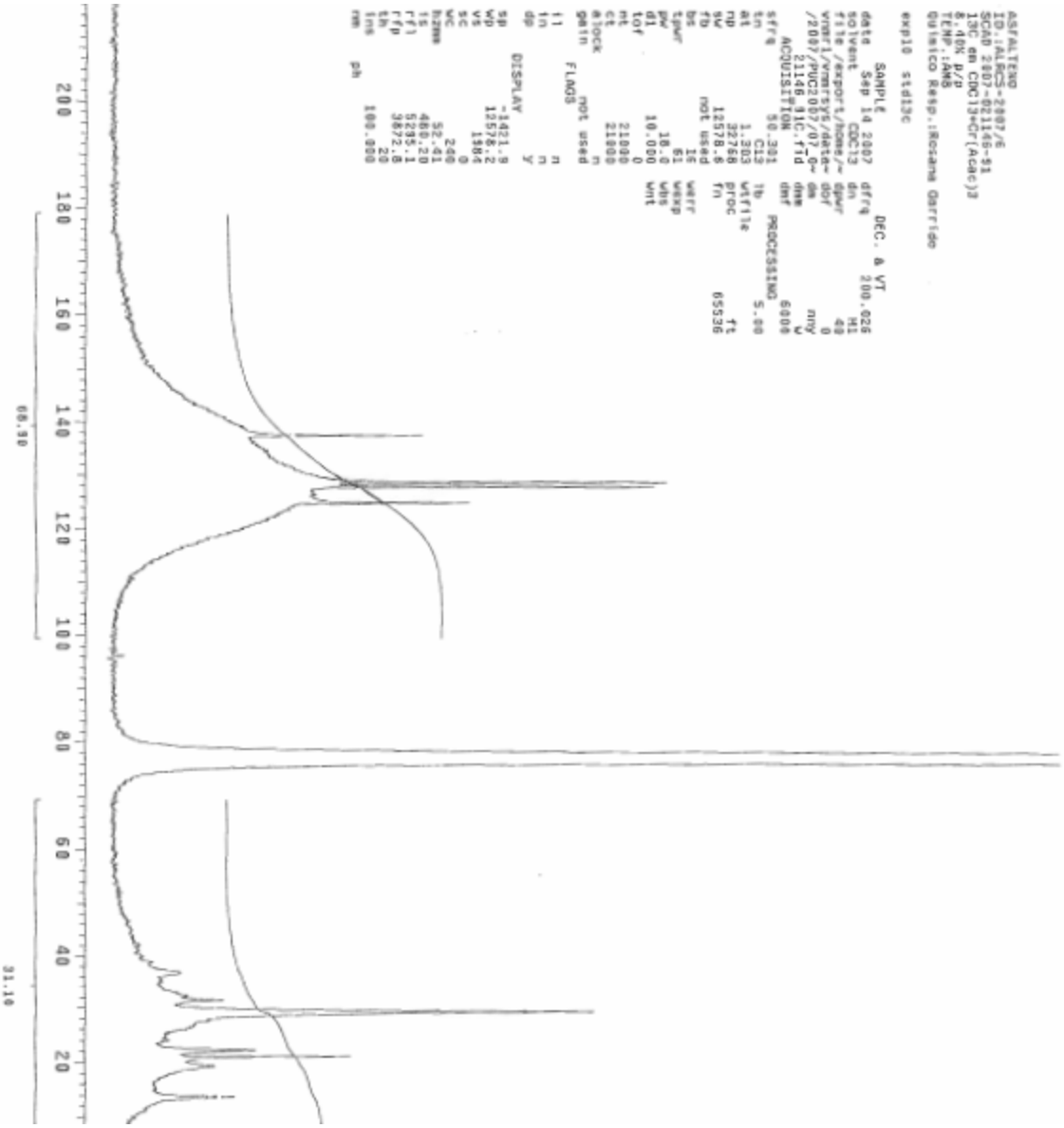
exp10 std13c

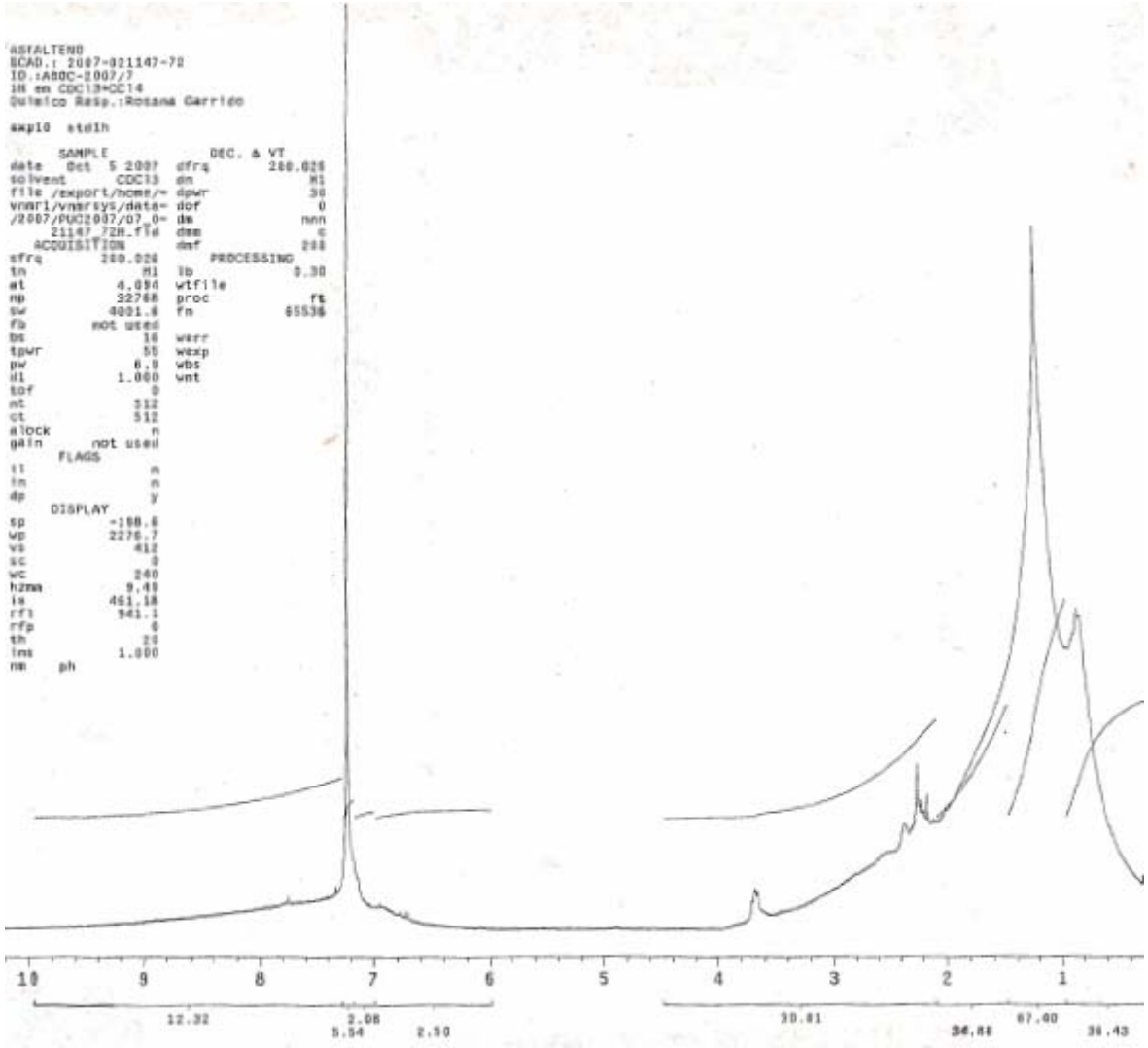
SAMPLE		DEC. & VT	
date	Nov 30 2007	dfrq	200.026
solvent	CDCl3	dn	H1
file	/export/home/~	dpwr	40
vnmr1/vnmrsys/data~		dof	0
/2007/PUC2007/07_0~		dm	nny
21144_20C.fid		dmm	w
ACQUISITION		dmf	6000
sfrq	50.301	PROCESSING	
tn	C13	lb	5.00
at	1.303	wtfile	
np	32768	proc	ft
sw	12578.6	fn	65536
fb	not used		
bs	16	werr	
tpwr	61	wexp	
pw	18.0	wbs	
d1	10.000	wnt	
tof	0		
nt	21000		
ct	21000		
alock	n		
gain	not used		
FLAGS			
il	n		
in	n		
dp	y		
DISPLAY			
sp	-1427.3		
wp	12578.2		
rm	2235		
sc	0		
vc	240		
hzmm	52.41		
is	665.42		
rf1	5300.5		
rfp	3872.8		
th	20		
ins	100.000		
nm	ph		

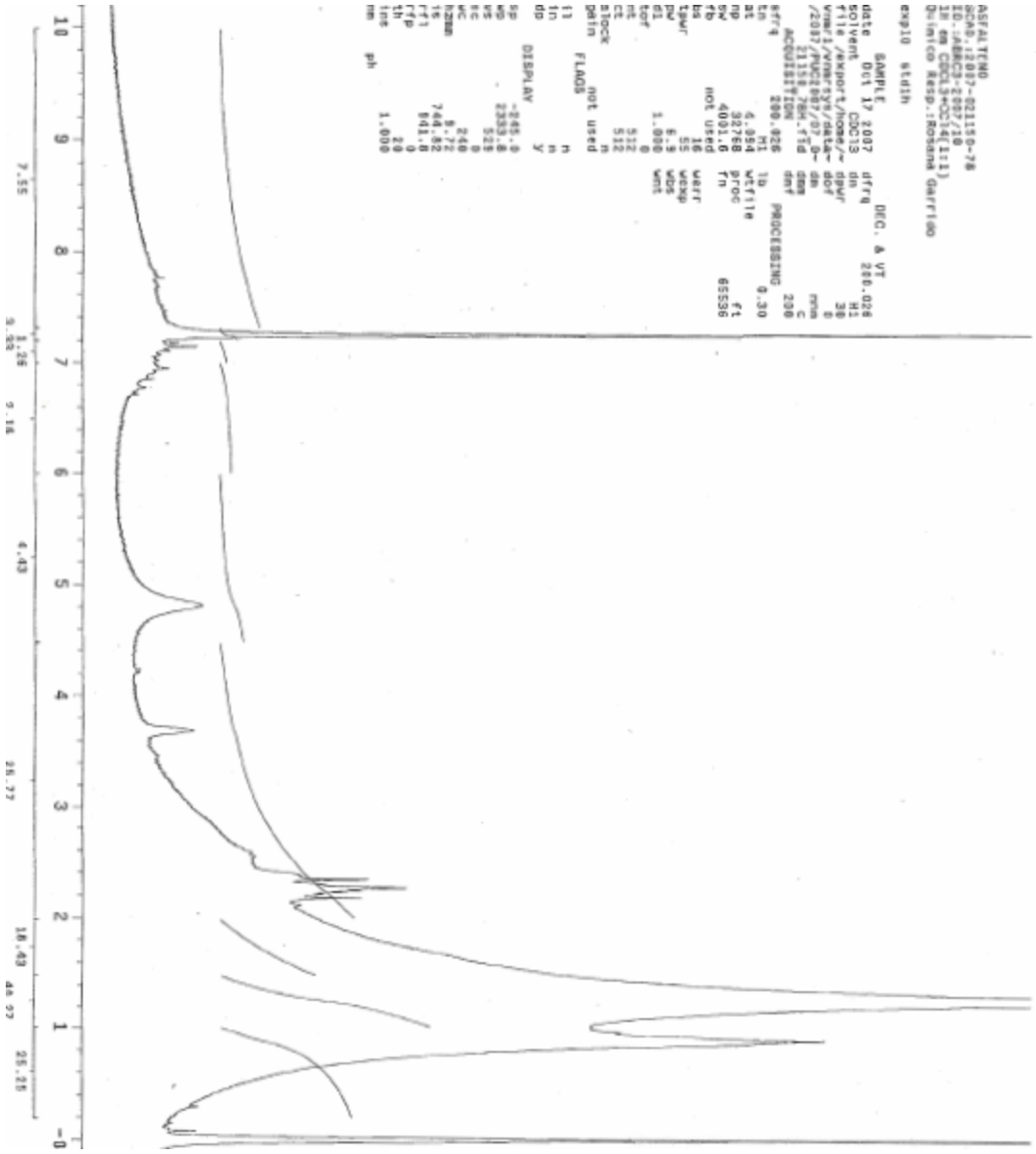


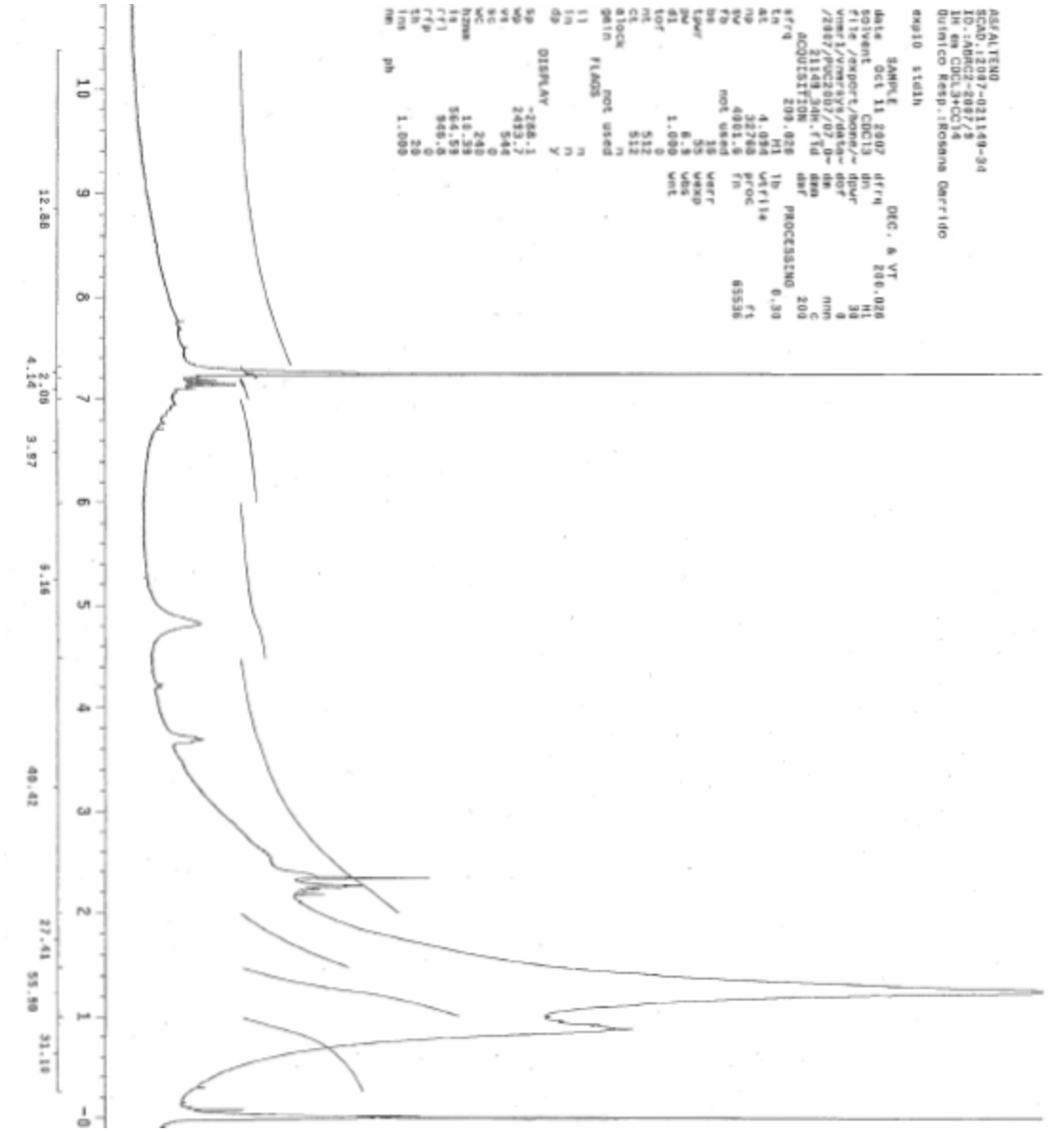

ASFALTENO
ID.:ALRC2-2007/3
SCAD.:2007-021143-49/1
13C em CDCl3+Cr(Acac)3
8.28% p/p
TEMP.:AMB
Qulmico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Nov 9 2007
solvent CDCl3
file /export/home/-
vnmr1/vnmrsys/data-
/2007/PUC2007/07_0-
21143_49C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1427.3
wp 12578.2
vs 947
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 589.76
rfl 5300.5
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 209.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
ppm
52.05
47.95

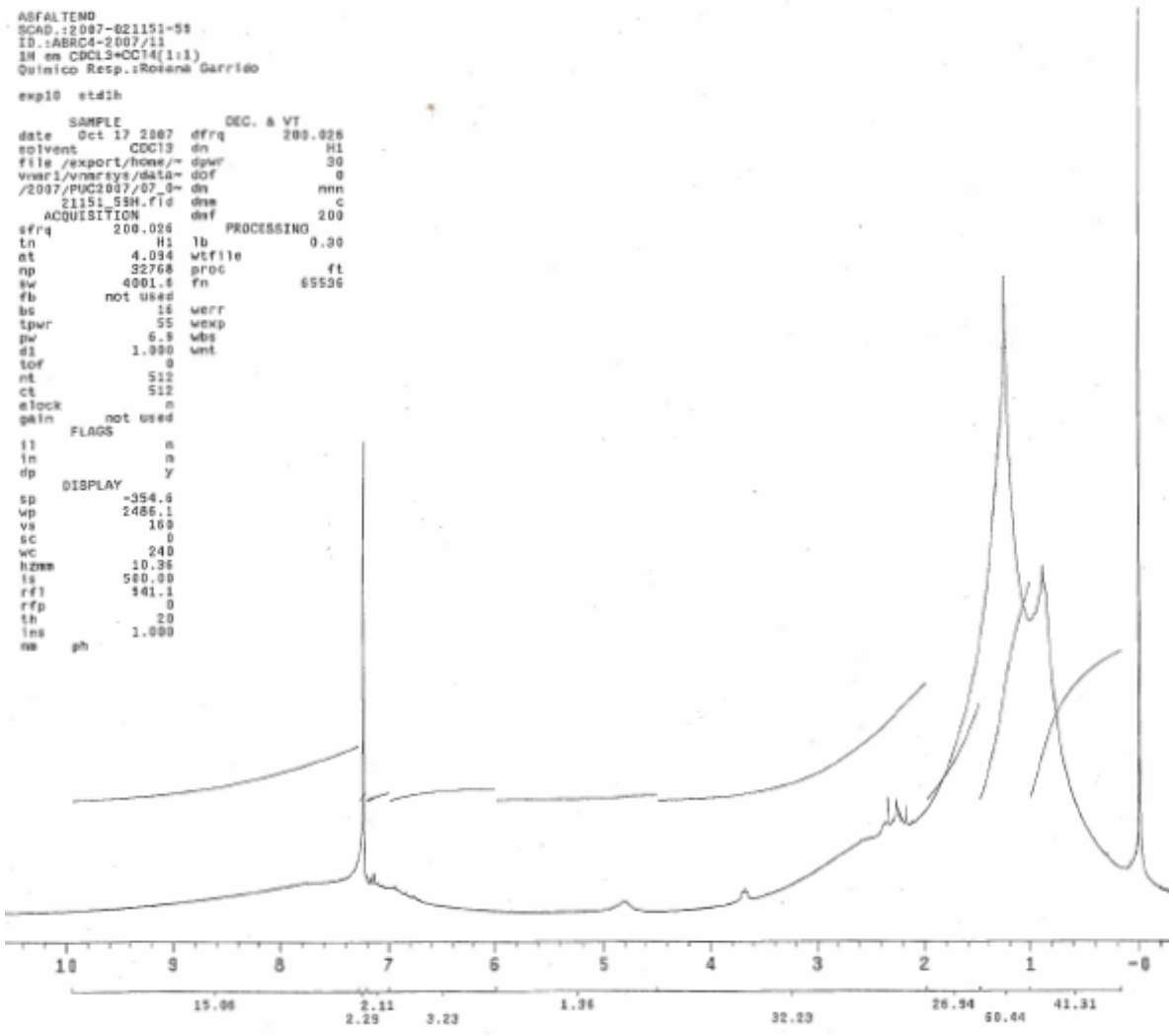

ASFALTENO
ID.:ALRC4-2007/5
SCAD.:2007-021145-00
13C em CDCL3+Cr(Acac)3
9.07% p/p
Químico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Nov 26 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21145_00C.fid
ACQUISITION
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
np 32768
sw 12578.6
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1427.3
wp 12578.2
vs 1095
sc 0
wc 240
hzmm 52.41
is 689.53
rf1 5300.5
rfp 3872.8
th 20
ins 100.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 40
dof 0
dm nny
dmm w
dmf 6000
PROCESSING
lb 5.00
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
55.56
44.44

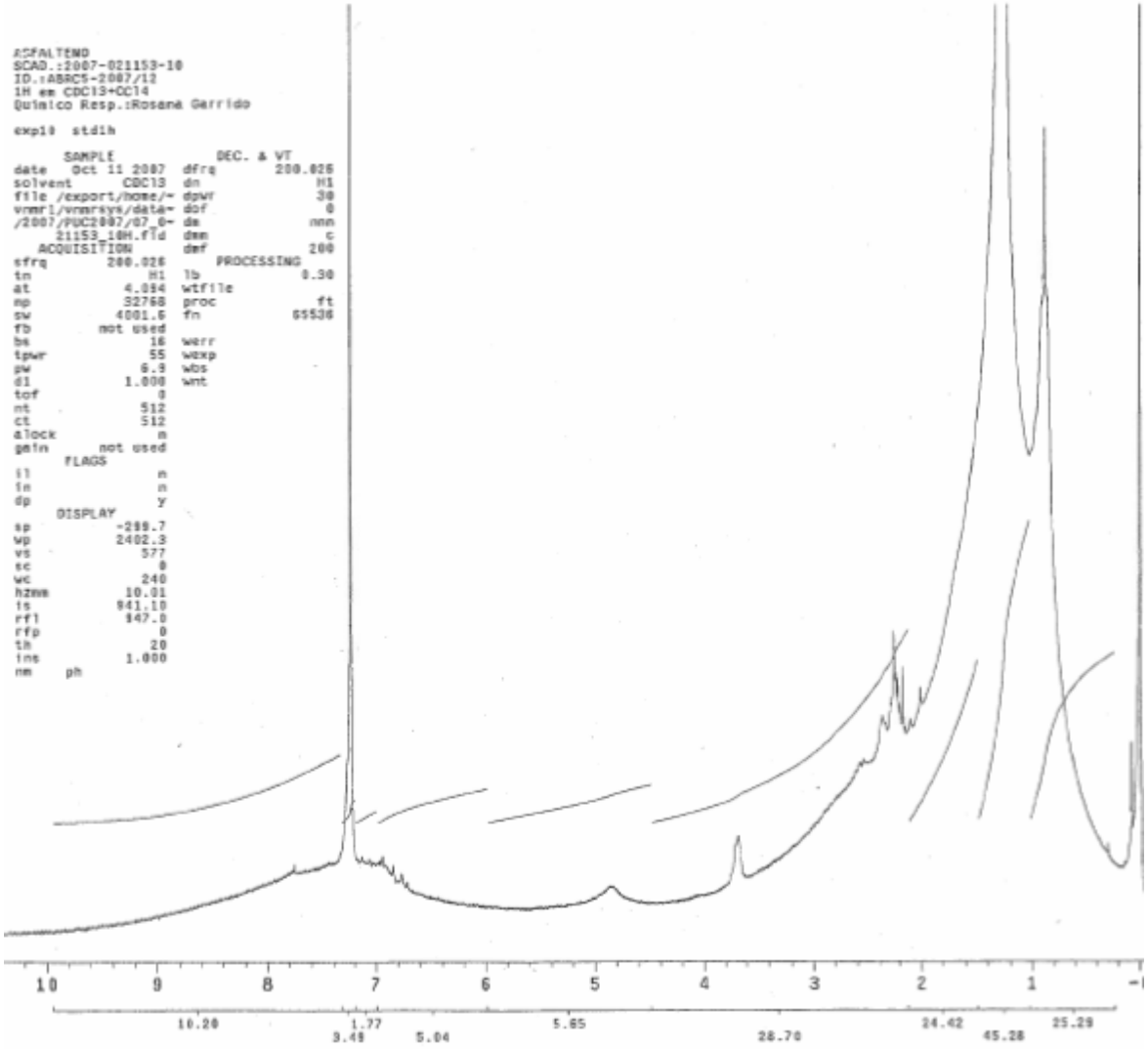

ASFALTENO
ID:iALRCS-2007/6
SCAN 2007-021146--91
13C en CDCl3+Cr(Acac)3
8.40% p/p
TEMP:AMB
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std13c
SAMPLE
date Sep 14 2007
solvent CDCl3
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dof 40
dm 0
nuc1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2057/07_0~
21146_91C.fid
dmm mny
dmf w
ACQUISITION 6608
sfrq 50.301
tn C13
at 1.303
nu 32768
sw 12578.8
fb not used
bs 16
tpwr 61
pw 18.0
d1 10.000
tof 0
nt 21000
ct 21000
alock n
gain not used
FLAGS
ii n
in n
dp y
DISPLAY
sp -1421.9
wp 12578.2
vs 1804
sc 0
wc 240
hzcm 52.61
is 480.20
rf1 5295.1
rfp 3872.18
th 2.20
lvl 100.000
nm ph
PROCESSING S.00
wtfile
proc ft
fn 65536
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
68.30
31.10

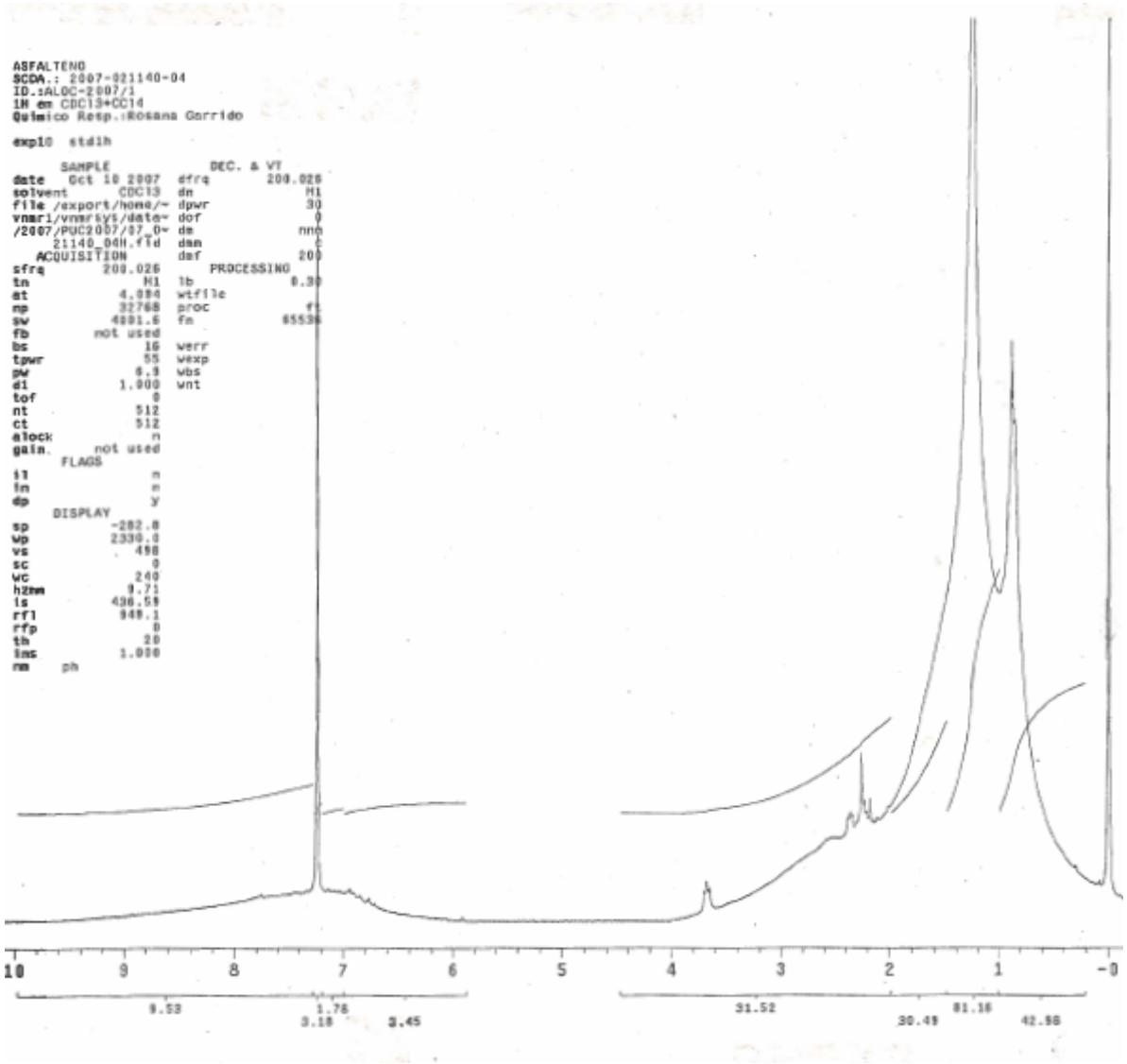

ASFALTENO
SCAD.: 2007-021147-72
ID.:ABOC-2007/7
1H em CDCl3+CCl4
Químico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Oct 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrl/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21147_72H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -198.6
wp 2276.7
vs 412
sc 0
wc 240
hzmm 9.49
is 461.18
rf1 941.1
rfp 6
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 20B
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
12.32
2.08
5.54
2.50
30.81
67.00
36.86
36.43

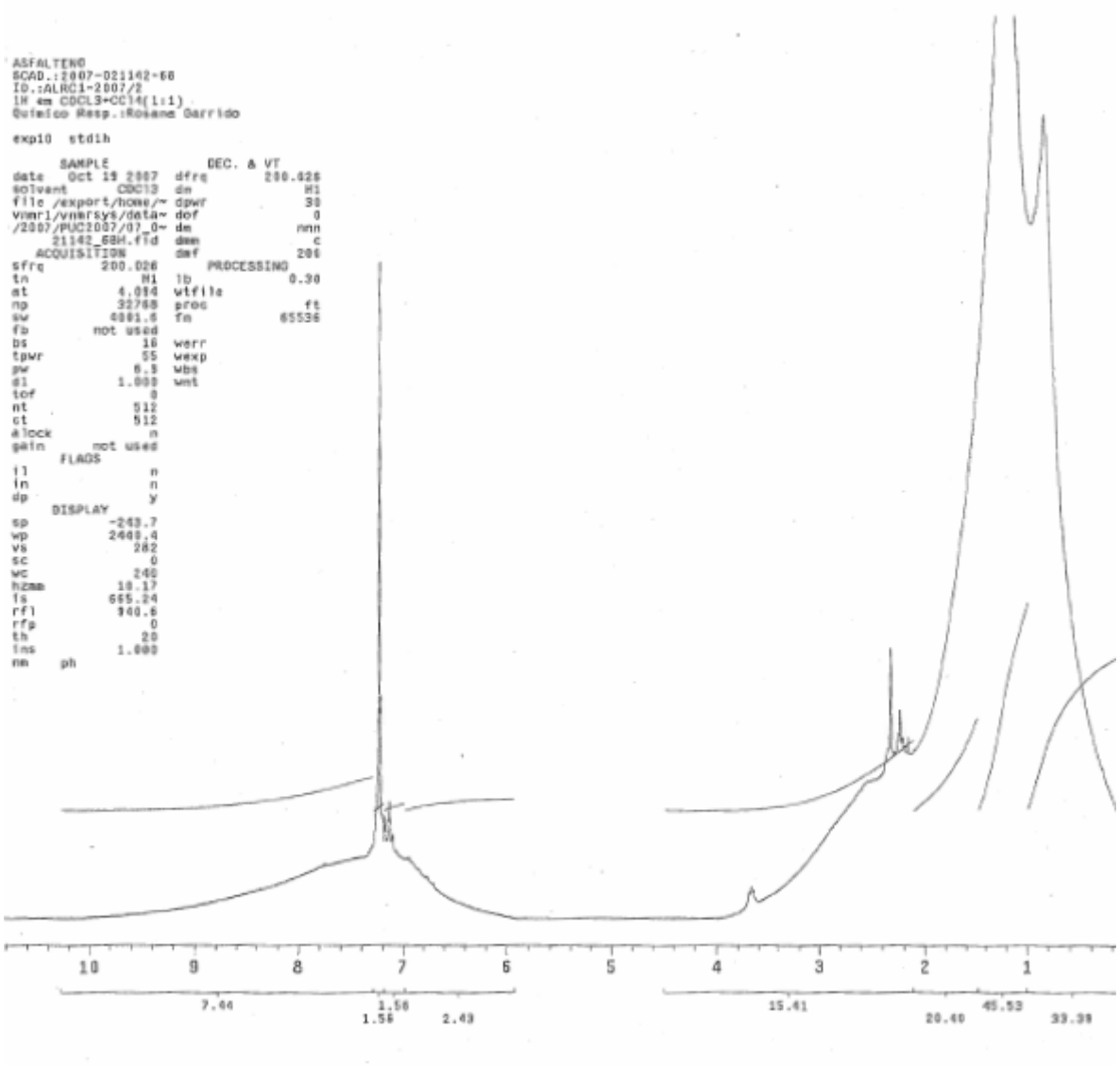

ASFALTENO
Bruker Rasp:Roseana Garrido
expl0 stdih
SAMPLE
date Oct 17 2007
solvent CDCl3
DEC. & VT
200.026
FLAGS
DISPLAY
PROCESSING
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
-0

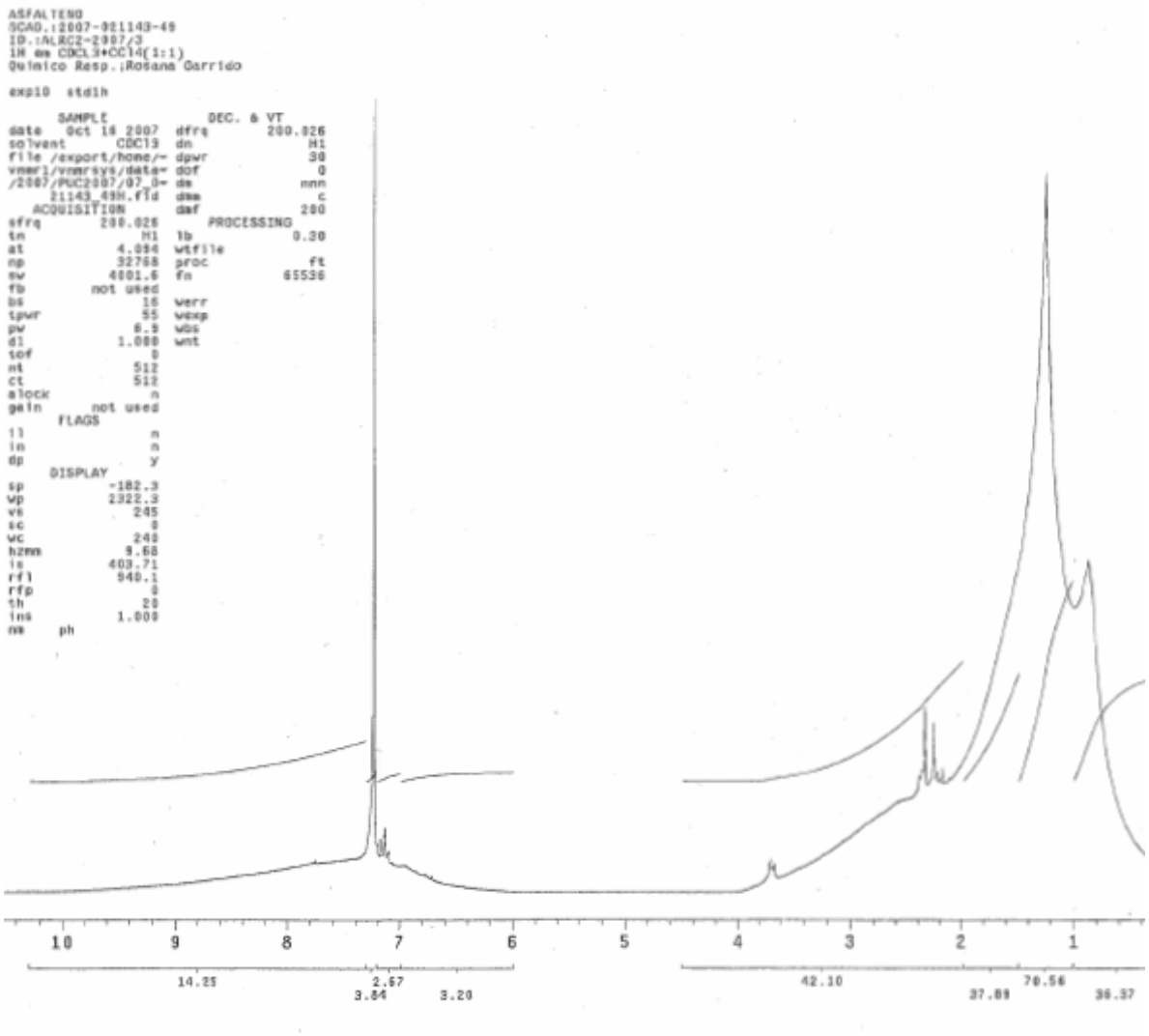

ASFALTENO
SCAD:12B7-011149-3d
ID:ABRC2-2007/9
1H en CDCL3+CCL4
Quimico Resp.:Rosana Garrido
expl0 sieih
SAMPLE
date Oct 11 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~ dpwr
vnmrj/vnmrsys/data~ dof
/2007/PGC2007/07_0~ dm
21149_3dh.fid dmm
ACQUISITION
sfrq 200.026 MHz
tn 1h
at 4.094 sec
np 32768
sw 4001.6 Hz
fb not used
tpwr 55
pw 6.5
pl 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain n
FLAGS not used
ii n
in n
dp y
DISPLAY
sp -288.1
wp 2493.7
vs 544
sc 0
wc 240
hzcm 10.38
rf1 564.58
rf2 949.6
rfp 0
lvl 20
tlt 1.000
nm ph
DEC. & VT
dn H1
dof 0
dmm c
dmf 200
PROCESSING
lb 0.30
wdfile
proc ft
fn 65536
12.88
4.24
2.09
3.87
9.16
49.42
27.41
55.80
31.19

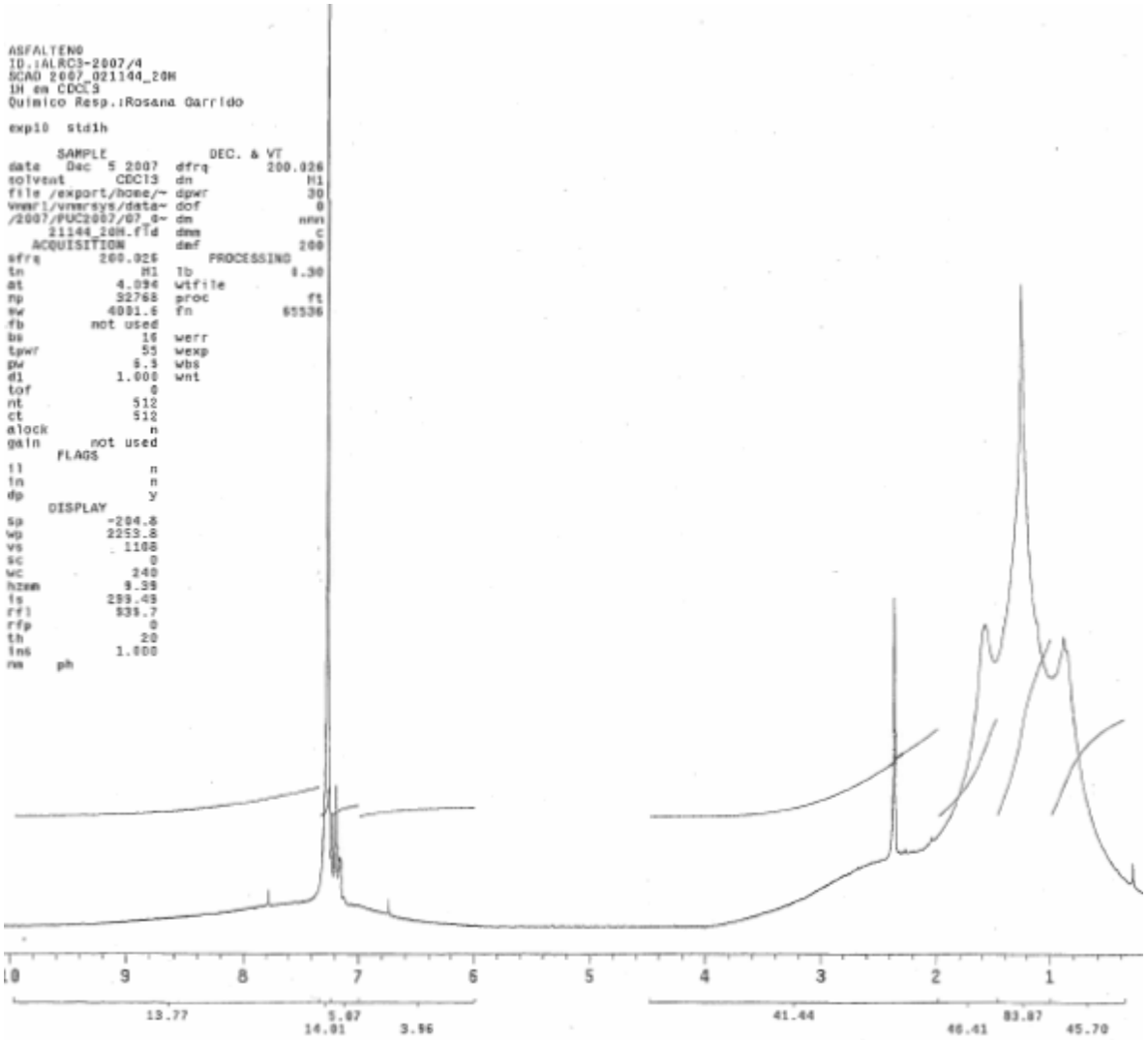

ASFALTENO
SOAD.:2007-021151-SS
ID.:ABRC4-2007/11
1H em CDCL3+CCl4(1:1)
Quimico Resp.:Roseane Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Oct 17 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrj/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21151_SSH.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
elock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -354.6
wp 2486.1
vs 160
sc 0
wc 240
hzmm 10.36
is 500.00
rf1 541.1
rfp 0
th 20
lns 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
-0
15.06
2.11
2.29
3.23
1.36
32.23
26.94
60.44
41.31

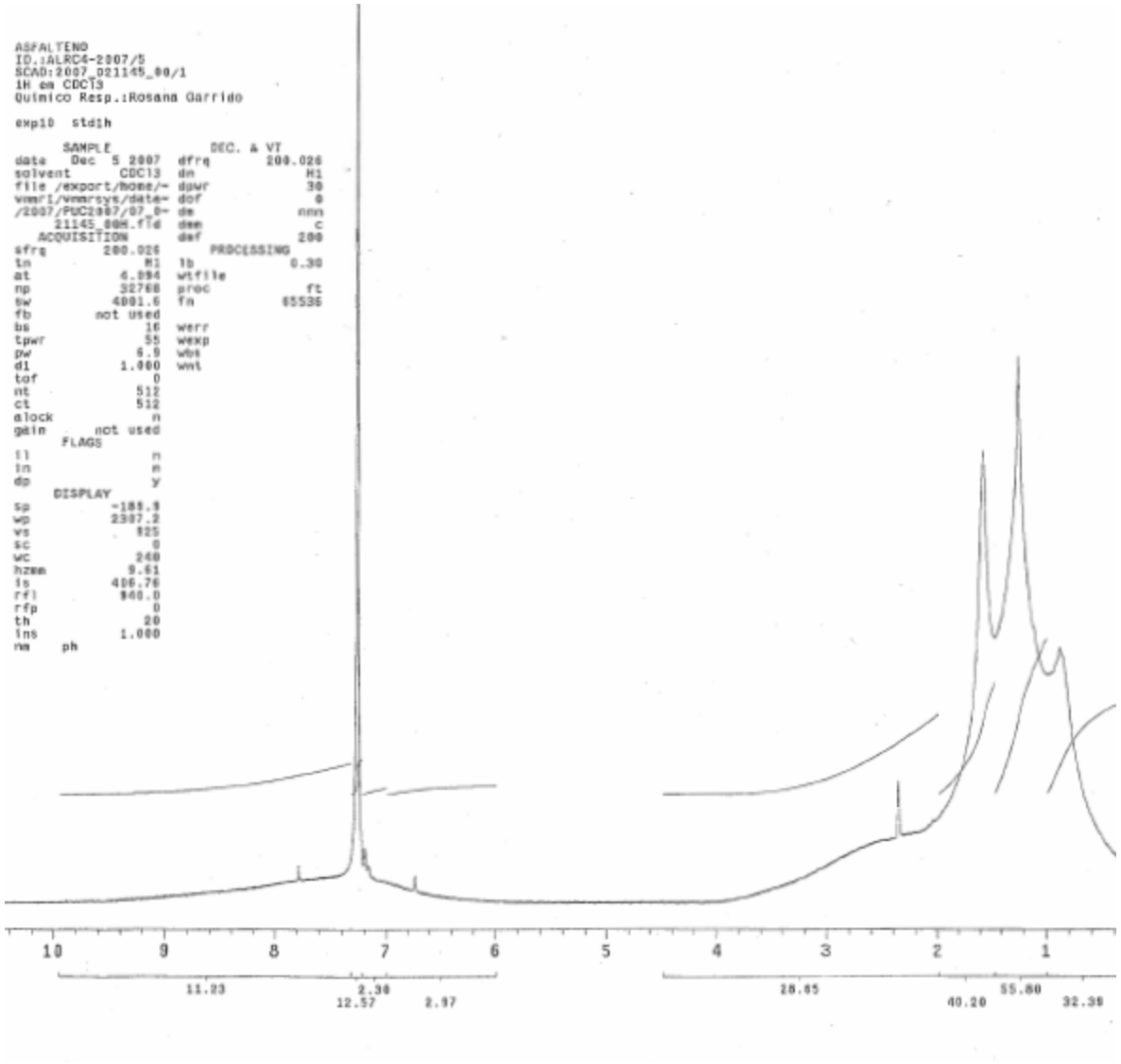

ASFALTENO
SCAD.:2007-021153-10
ID.:ABRC5-2007/12
1H em CDCl3+CCl4
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp19 std1h
SAMPLE
date Oct 11 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21153_10H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -299.7
wp 2402.3
vs 577
sc 0
wc 240
hzcm 10.01
is 941.10
rf1 947.0
rfp 0
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
10.20
1.77
3.49
5.04
5.65
28.70
24.42
45.28
25.29

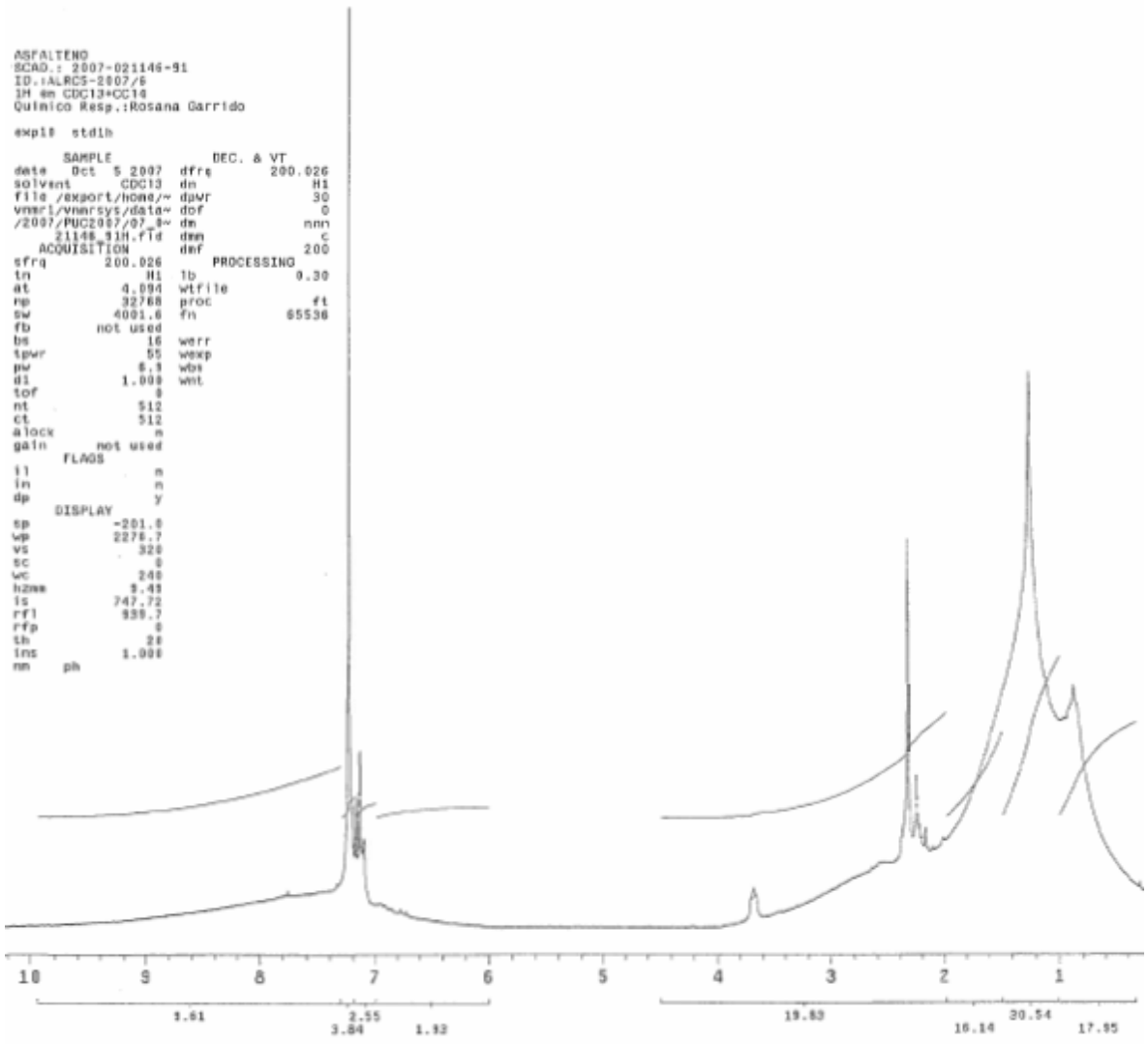

ASFALTENO
SCDA.: 2007-021140-04
ID.:ALOC-2007/1
1H em CDCl3+CCl4
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Oct 10 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrl/vnmrsys1/date~
/2007/PUC2007/07_0~
21140_04H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4891.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -282.8
wp 2330.0
vs 498
sc 0
wc 240
hzmm 9.71
is 436.59
rf1 948.1
rfp 0
th 20
lns 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 20
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
-0
9.53
1.76
3.18
3.45
31.52
81.16
30.49
42.86

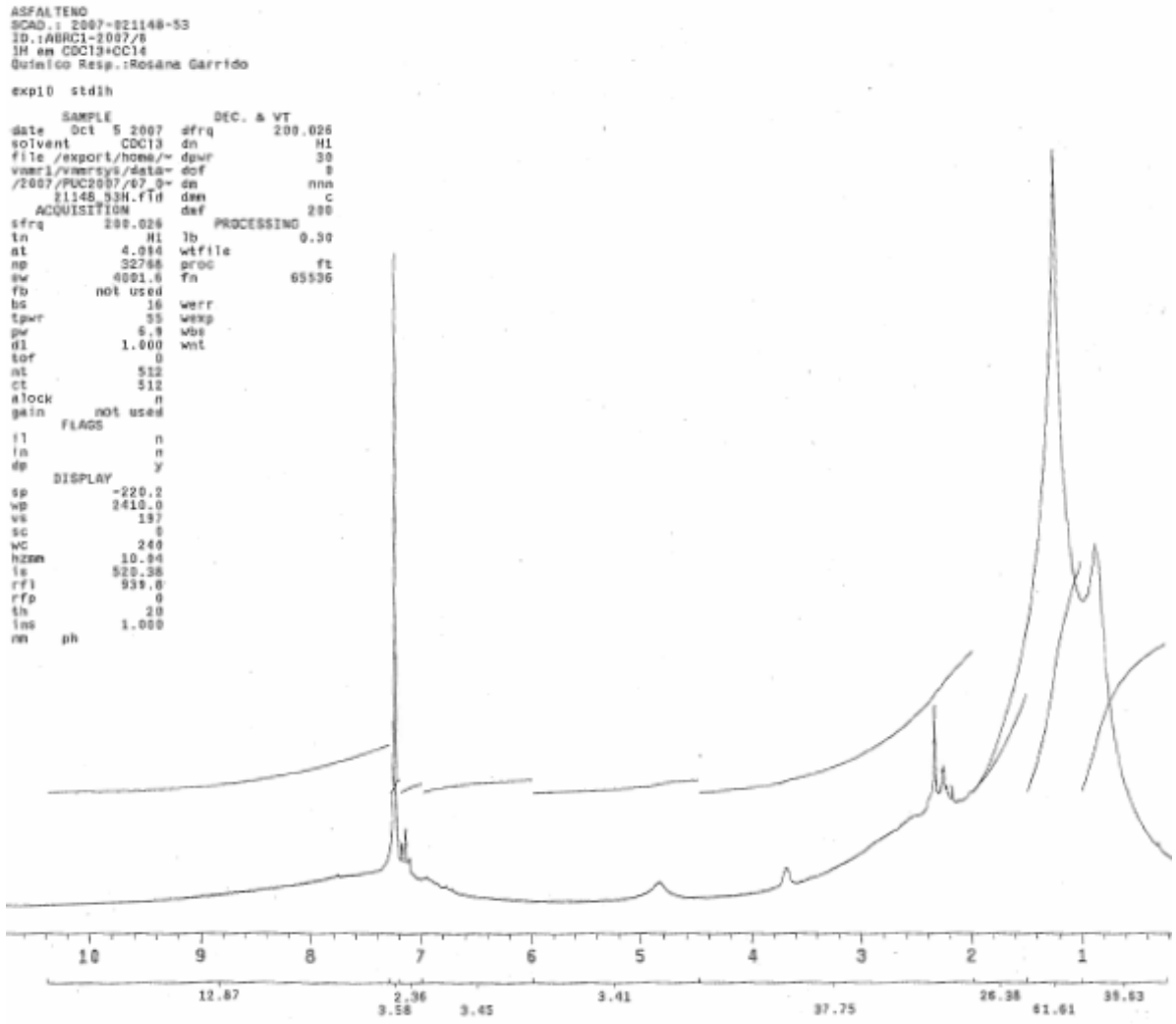

ASFALTENO
SCAD.:2007-021142-68
ID.:ALRC1-2007/2
1H em CDCL3+CCl4(1:1)
Quimico Resp.:Rosane Garrido
exp10 stdih
SAMPLE
date Oct 19 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21142_68H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4081.6
fb not used
ds 16
tpwr 55
pw 6.5
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -243.7
wp 2448.4
vs 282
sc 0
wc 240
hzmm 18.17
is 665.24
rfl 940.6
rfp 0
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 206
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
7.44
1.56
1.56
2.43
15.41
20.40
45.53
33.39


ASFALTENO
SCAD.:2007-021143-49
ID.:ALRC2-2007/3
1H en CDCL3+CCl4(1:1)
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Oct 16 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrj/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21143_49H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -182.3
wp 2322.3
vs 245
sc 0
wc 240
hzcm 9.68
is 403.71
rfl 949.1
rfp 0
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
daf 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
14.25
2.67
3.84
3.20
42.10
70.56
37.89
36.37


ASFALTENO
ID.:ALRC3-2007/4
SCAD 2007_021144_20H
1H em CDCl3
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Dec 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrj/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_d~
21144_20H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.5
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -204.8
wp 2253.8
vs 1108
sc 0
wc 240
hzcm 9.59
is 299.49
rfl 535.7
rfp 0
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
13.77
5.07
14.01
3.96
41.44
83.87
46.41
45.70


ASFALTENO
ID.:ALRC4-2007/5
SCAD:2007_021145_00/1
1H en CDCl3
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 stdih
SAMPLE
date Dec 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/date~
/2007/PuC2007/07_0~
21145_00H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 6.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 8.5
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -185.9
wp 2307.2
vs 925
sc 0
wc 240
hzcm 9.61
is 406.76
rfl 940.0
rfp 0
th 20
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
def 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
11.23
2.30
12.57
2.97
28.65
55.80
40.20
32.39


ASFALTENO
SCAD.: 2007-021146-91
ID.:ALRCS-2007/6
1H em CDCl3+CCl4
Quimico Resp.:Rosana Garrido
expl1 stdlb
SAMPLE
date Oct 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmrl/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_9~
21146_91H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.1
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
il n
in n
dp y
DISPLAY
sp -201.0
wp 2276.7
vs 320
sc 0
wc 240
hzmm 9.48
is 747.72
rfl 939.7
rfp 0
th 28
ins 1.000
nm ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
dmf 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1.61
2.55
3.84
1.93
19.83
30.54
16.14
17.95


ASFALTENO
SCAD.: 2007-021148-53
ID.:ABRC1-2007/6
1H em CDCl3+CCl4
Quimico Resp.:Rosana Garrido
exp10 std1h
SAMPLE
date Oct 5 2007
solvent CDCl3
file /export/home/~
vnmr1/vnmrsys/data~
/2007/PUC2007/07_0~
21148_53H.fid
ACQUISITION
sfrq 200.026
tn H1
at 4.094
np 32768
sw 4001.6
fb not used
bs 16
tpwr 55
pw 6.9
d1 1.000
tof 0
nt 512
ct 512
alock n
gain not used
FLAGS
fl n
in n
dp y
DISPLAY
sp -220.2
wp 2410.0
vs 197
sc 0
wc 240
hzcm 10.94
is 520.38
rf1 939.8
rfp 0
th 20
ins 1.000
nn ph
DEC. & VT
dfrq 200.026
dn H1
dpwr 30
dof 0
dm nnn
dmm c
def 200
PROCESSING
lb 0.30
wtfile
proc ft
fn 65536
werr
wexp
wbs
wnt
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
12.87
2.36
3.58
3.45
3.41
37.75
26.38
61.61
39.63

Anexo A.6 – REPE e REPRO dos Parâmetros Moleculares Médios Obtidos por RMN Combinado.

Parâmetros Moleculares	REPE	REPRO
% CInsat	Se x <=20,5 REPE=0,7 Se x > 20,5 REPE=0,0074*x+0,5797	Se x <= 20,5 REPRO=0,8 Se x > 20,5 REPRO=0,0115*x+0,5804
% Csat	Se x >=79,5 REPE=0,7 Se x < 79,5 REPE=-0,0074*x+1,3239	Se x >= 79,5 REPRO=0,8 Se x < 79,5 REPRO=-0,0115*x+1,7272
% Caroalquil	Se x <= 6,8 REPE=0,1067*x+0,4817 Se x > 6,8 REPE=0,2269*x-0,3392	Se x <= 6,8 REPRO=0,1329*x+0,4949 Se x > 6,8 REPRO=0,2546*x-0,3363
% CaroH	Se x <= 8,4 REPE=0,0727*x Se x > 8,4 REPE=0,0767*x-0,0334	Se x <= 8,4 REPRO=0,0730*x Se x > 8,4 REPRO=0,0778*x-0,0403
fa	Se x <=0,205 REPE=0,007 Se x > 0,205 REPE=0,0074*x+0,005797	Se x <= 0,205 REPRO=0,008 Se x > 0,205 REPRO=0,0115*x+0,005804
% Haro	Se x <= 4,66 REPE=0,080*x Se x > 4,66 REPE=0,0781*x+0,0089	Se x <= 4,66 REPRO=0,080*x Se x > 4,66 REPRO=0,0809*x-0,0043
% Holef	REPE=0,4228*x	REPRO=0,4228*x
% Halfa	Se x <= 10,5 REPE=0,1169*x+0,4823 Se x > 10,5 REPE=-0,0517*x+2,2437	Se x <= 10,5 REPRO=0,1555*x+0,5186 Se x > 10,5 REPRO=-0,0637*x+2,8091
% Hbeta	Se x <= 58,2 REPE=-0,0109*x+1,4256 Se x > 58,2 REPE=-0,0840*x+5,6805	Se x <= 58,2 REPRO=-0,0117*x+1,4731 Se x > 58,2 REPRO=-0,0786*x+5,3700
% Hgama	Se x <= 26,6 REPE=0,1084*x-0,8768 Se x > 26,6 REPE=-0,1645*x+6,3949	Se x <= 26,6 REPRO=0,1108*x-0,4877 Se x > 26,6 REPRO=-0,2054*x+7,9351

Parâmetros Moleculares	REPE	REPRO
% Hsat	Se x <= 95,3 REPE=-0,0758*x+7,599 Se x > 95,3 REPE=-0,080*x+8,001	Se x <= 95,3 REPRO=-0,0793*x+7,935 Se x > 95,3 REPRO=-0,080*x+8,001
RelCH	Se x <= 0,5569 REPE=0,0019 Se x > 0,56 REPE=0,02104*x-0,00974	Se x <= 0,5569 REPRO=0,0020 Se x > 0,56 REPRO=0,02911*x-0,01423
alclinear	Se x <= 22,0 REPE=0,237*x-2,857 Se x > 22,0 REPE=2,20	Se x <= 22,0 REPRO=0,238*x-2,865 Se x > 22,0 REPRO=2,30
TMC	Se x <= 16,1 REPE=0,3372*x-2,580 Se x > 16,1 REPE=-1,068*x+20,1	Se x <= 16,1 REPRO=0,4145*x-3,501 Se x > 16,1 REPRO=-1,190*x+22,4
% Cmetilter	Se x <= 2,7 REPE=0,417*x-0,574 Se x > 2,7 REPE=-0,497*x+1,935	Se x <= 2,7 REPRO=0,580*x-0,953 Se x > 2,7 REPRO=-0,586*x+2,250
% Cmetilram	Se x <= 4,5 REPE=1,854*x-7,342 Se x > 4,5 REPE=0,1735*x+0,1996	Se x <= 4,5 REPRO=2,753*x-11,204 Se x > 4,5 REPRO=0,0284*x+1,0220
(CH3totCH2)	Se x <= 0,377 REPE=1,2939*x-0,3982 Se x > 0,377 REPE=0,090	Se x <= 0,377 REPRO=1,2662*x-0,3840 Se x > 0,377 REPRO=0,093
(CH3ramCH2)	Se x <= 0,235 REPE=1,1004*x-0,1986 Se x > 0,235 REPE=0,060	Se x <= 0,235 REPRO=1,0915*x-0,1950 Se x > 0,235 REPRO=0,061

x= valor medido